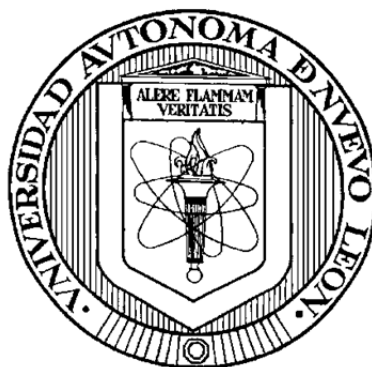


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**MINERALIZACIÓN DEL HERBICIDA ASULAM A TRAVÉS DEL PROCESO
FOTO ELECTRO-FENTON Y SEGUIMIENTO A TRAVÉS DEL SISTEMA MSC**

Por

Q. F. B. Héctor Hugo Vigil Castillo

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con orientación en
QUIMICA ANALITICA AMBIENTAL**

Julio, 2016

MINERALIZACIÓN DEL HERBICIDA ASULAM A TRAVÉS DEL PROCESO FOTO
ELECTRO-FENTON Y SEGUIMIENTO A TRAVÉS DEL SISTEMA MSC

Aprobación de la tesis:

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar

Presidente

Dra. Isabel del Carmen Sáenz Tavera

Secretario

Dra. Guadalupe Sánchez Anguiano

Vocal 1

Dr. Luis Carlos Torres González

Vocal 2

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Subdirectora de Estudios de Posgrado

MINERALIZACIÓN DEL HERBICIDA ASULAM A TRAVÉS DEL PROCESO FOTO
ELECTRO-FENTON Y SEGUIMIENTO A TRAVÉS DEL SISTEMA MSC

Comité Tutorial:

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar
Director

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz
Co-Director

Dra. Isabel del Carmen Sáenz Tavera

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

Dr. Luis Carlos Torres González

RESUMEN

Q. F. B. Héctor Hugo Vigil Castillo

Fecha de graduación: Julio de 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León - Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: MINERALIZACIÓN DEL HERBICIDA ASULAM A TRAVÉS DEL PROCESO FOTO ELECTRO-FENTON Y SEGUIMIENTO A TRAVÉS DEL SISTEMA MSC.

Número de Páginas: 97

Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental.

Área de estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y método del estudio:

El propósito de este trabajo fue degradar y mineralizar al herbicida Asulam en disolución acuosa mediante el proceso foto electro-Fenton (F.E.F.), la identificación de los subproductos generados durante la reacción; así como proponer una ruta de degradación para este compuesto. Los experimentos se realizaron a nivel laboratorio en un volumen de 200 mL con una concentración de 10 mg/L del contaminante. La cuantificación del herbicida se realizó mediante cromatografía multijeringa (MSC), la cual permitió llevar a cabo su monitorización en tiempo real. El proceso electro-Fenton para la degradación de esta especie fue optimizado utilizando un diseño central compuesto, bajo las condiciones óptimas se llevó a cabo el proceso bajo la radiación proveniente de una lámpara UV o bien, de radiación solar natural. Se identificaron y cuantificaron los subproductos de reacción utilizando cromatografía de intercambio iónico (C.I.I.). Los intermediarios de reacción fueron identificados utilizando cromatografía de líquidos con detección de masas (LC-MS).

Contribuciones y conclusiones:

Se establecieron las mejores condiciones para la degradación de Asulam mediante el proceso electro – Fenton (E.F.), posteriormente bajo estas condiciones se aplicaron los procesos foto electro Fenton (F.E.F.) y foto electro – Fenton solar (F.E.F.S.) para la degradación y mineralización de Asulam. Así mismo se identificaron y cuantificaron los subproductos generados durante la reacción mediante la técnica C.I.I., de igual manera se identificaron los intermediarios de reacción utilizando LC–MS, en base a los subproductos identificados se propuso una ruta de degradación para este herbicida.

Las condiciones óptimas de reacción obtenidas del diseño central compuesto fueron; $[\text{Fe}^{2+}]$ de 0.03 mmol/L, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 0.11 mol/L e intensidad de corriente = 0.30 A. Bajo estas condiciones utilizando el proceso F.E.F.S. se obtuvo la degradación total de Asulam tras 140 min de reacción y mineralización de 98% tras 180 min de reacción. Los

subproductos identificados mediante C.I.I. fueron los aniones acetato y nitrato a concentraciones respectivas de 0.16 y 0.68 mg/L. La ruta de degradación propuesta es concordante con los análisis realizados mediante C.I.I., ya que en las alícuotas analizadas mediante esta técnica no se observó la presencia de ácido oxámico, la ausencia de esta especie es debida a que la pérdida del nitrógeno sucede en etapas previas a la apertura del anillo bencénico, por lo cual se identificaron como productos finales de reacción a los ácidos oxálico y acético utilizando espectrometría de masas.

(Estudiante) Q.F.B. Héctor H. Vigil Castillo

(Director) Dr. Jorge L. Guzmán Mar



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN □ FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

A QUIEN CORRESPONDA:

Por medio de la presente, nos responsabilizamos de la autenticidad y originalidad del presente trabajo de investigación que lleva por título “MINERALIZACIÓN DEL HERBICIDA ASULAM A TRAVÉS DEL PROCESO FOTO ELECTRO-FENTON Y SEGUIMIENTO A TRAVÉS DEL SISTEMA MSC” y que fue realizado por el Q. F. B. Héctor Hugo Vigil Castillo. El trabajo de tesis fue desarrollado en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la Escuela de Graduados en Ciencias, para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección de los Drs. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz y Jorge Luis Guzmán Mar.

Durante la realización del trabajo el alumno recibió una beca académica de CONACyT (393176). El trabajo de investigación fue financiado por el Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICYT-UANL 2015) y proyecto de Ciencia Básica CONACyT con número de registro 177990 concedido al Dr. Jorge Luis Guzmán Mar.

Atentamente

Alere Flammam Veritatis

Monterrey, Nuevo León. Julio de 2016.

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar

Director de tesis

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

Co-Director de tesis

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría (393176), así como al programa de Becas Mixtas movilidad en el Extranjero (291062).

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por todas las facilidades para la realización del proyecto de investigación, a través del Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICYT-UANL 2015).

Al Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la FCQ donde fue desarrollado el presente proyecto de investigación por todas las facilidades otorgadas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado a través del proyecto de Ciencia Básica (número de registro 177990).

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
Capítulo I	
1. Introducción.	1
1.1. Procesos avanzados de oxidación.	3
1.1.1. Oxidación anódica.	3
1.1.2. Reacción de Fenton.	4
1.1.3. Reacción electro Fenton.	5
1.1.4. Reacción foto electro-Fenton.	6
1.2. Métodos de análisis en flujo.	7
1.2.1. Análisis por inyección en flujo (FIA).	8
1.2.2. Análisis por inyección secuencial (SIA).	9
1.2.3. Análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA).	11
1.2.4. Comparación entre sistemas de análisis en flujo.	12
1.2.5. Cromatografía multijeringa (MSC).	13
1.3. Sistemas de detección.	14
1.4. Fuentes de emisión.	14
1.5. Antecedentes.	15
1.5.1 Degradación de Asulam.	15
1.5.2 Degradación utilizando procesos avanzados de oxidación.	16
1.5.3 Técnicas de monitorización en flujo.	17
1.6. Análisis crítico.	19
1.7. Aportación científica.	21
1.7.1 Hipótesis.	21
1.7.2 Objetivo general.	22
1.7.3. Objetivos específicos.	22
Capítulo II	
2. Materiales y métodos.	23
2.1. Reactivos y equipos.	23
2.2 Metodología.	24

2.2.1. Implementación del método cromatográfico.	26
2.2.1.1. Determinación de la λ máxima de absorción de Asulam.	26
2.2.1.2. Ensamblaje del sistema MSC.	26
2.2.1.3. Efecto de la composición de la fase móvil.	27
2.2.1.4. Implementación del método analítico: Curva de calibración.	28
2.3. Optimización del proceso electroquímico.	28
2.3.1. Cuantificación de H_2O_2 .	30
2.4. Determinación de carbono orgánico total.	31
2.5. Identificación de subproductos.	32
2.5.1. Cromatografía de intercambio iónico.	32
2.5.2. Cromatografía de Líquidos con espectrometría de masas.	32
2.6. Disposición de residuos.	33
Capítulo III	
3. Resultados y discusión.	34
3.1. Configuración del sistema MSC y condiciones de análisis.	34
3.2. Optimización del método E.F.	44
3.2.1. Producción de H_2O_2 .	47
3.2.2. Pruebas control.	50
3.3. Aplicación de los procesos F.E.F. y F.E.F.S.	56
3.4. Identificación de subproductos.	61
3.5. Ruta de degradación propuesta para Asulam.	67
4. Conclusiones.	74
5. Referencias.	76

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Características de los sistemas de análisis en flujo.	13
Tabla 2. Reactivos y estándares empleados en el desarrollo del proyecto.	23
Tabla 3. Instrumentos utilizados en el desarrollo del proyecto.	23
Tabla 4. Estándares empleados en la curva de calibrado.	28
Tabla 5. Matriz del diseño experimental.	29
Tabla 6. Patrones empleados en la curva de calibrado de H ₂ O ₂ .	30
Tabla 7. Condiciones de operación del cromatógrafo de intercambio aniónico	32
Tabla 8. Condiciones de operación del LC/MS	33
Tabla 9. Características de las tuberías utilizadas.	36
Tabla 10. Componentes del sistema MSC/Reactor F. E. F.	36
Tabla 11. Componentes de la celda electroquímica.	36
Tabla 12. Parámetros calculados para la cuantificación de Asulam.	44
Tabla 13. Matriz y resultados del diseño experimental.	44
Tabla 14. Suma secuencial de cuadrados (SCI).	45
Tabla 15. Análisis de varianza del modelo cuadrático	45
Tabla 16. Ecuación de segundo orden y estadísticos correspondientes.	46
Tabla 17. Estándares empleados para la curva de calibrado de H ₂ O ₂ .	48
Tabla 18. Parámetros analíticos calculados para la cuantificación de H ₂ O ₂ .	49

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Estructura química de Asulam.	1
Figura 2. Configuración FIA simple de doble canal.	9
Figura 3. Representación esquemática de un SIA.	10
Figura 4. Bureta automática multijeringa (CRISON Instruments).	12
Figura 5. Empaque de una columna convencional y monolítica.	14
Figura 6. Representación gráfica de 2 metodologías de superficie de respuesta.	29
Figura 7. Espectro de absorción de Asulam.	34
Figura 8. Configuración del sistema M.S.C.	35
Figura 9. Evaluación del efecto de ACN en la F.M.	38
Figura 10. Diagrama de zona de predominio de Asulam.	39
Figura 11. Evaluación del efecto de A.A. en la F.M.	40
Figura 12. Curva de calibrado de Asulam.	41
Figura 13. Gráfico de superficie de respuesta	47
Figura 14. Curva de calibrado de H ₂ O ₂ .	48
Figura 15. Generación de H ₂ O ₂ .	49
Figura 16. Espectro de emisión de la lámpara UV	51
Figura 17. Pruebas control de Asulam (degradación).	54
Figura 18. Pruebas control de Asulam (mineralización).	55
Figura 19. Aplicación del proceso FEF para la degradación y mineralización de Asulam.	57
Figura 20. Aplicación del proceso FEFS para la degradación y mineralización de Asulam.	58
Figura 21. MCE para F.E.F. y F.E.F.S.	60
Figura 22. Cromatograma de aniones orgánicos.	61
Figura 23. Cromatograma de aniones inorgánicos.	62
Figura 24. Curva de calibración para aniones inorgánicos	63
Figura 25. Subproductos cuantificados durante el proceso F.E.F.	64

Figura 26. Subproductos cuantificados durante el proceso F.E.F.S.	66
Figura 27. Espectro de masas de Asulam (F.E.F. a 0 min)	67
Figura 28. Espectro de masas de Asulam (F.E.F. a 30 min)	68
Figura 29. Espectro de masas de Asulam (FEF a 180 min)	69
Figura 30. Ruta de degradación de Asulam por el proceso F.E.F.	71

ABREVIACIONES

TAO	Tecnología Avanzada de Oxidación
O.A.	Oxidación Anódica
DDB	Diamante Dopado con Boro
E.F.	Electro-Fenton
F.E.F.	Foto Electro-Fenton
F.E.F.S.	Foto Electro-Fenton Solar
U.V.	Ultra Violeta
FIA	Por sus siglas en inglés, Análisis por Inyección en Flujo
SIA	Por sus siglas en inglés, Análisis por Inyección Secuencial
PTFE	Politetrafluoretileno (teflón)
MSFIA	Por sus siglas en inglés, Análisis por Inyección en Flujo Multijeringa
MSC	Por sus siglas en inglés, Cromatografía Multijeringa
λ	Longitud de Onda
LED	Por sus siglas en inglés, Diodo Emisor de Luz
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
mL	mililitro
mg/L	miligramo por litro
mg	miligramo
W	Watts
AOCC	Ácido Orgánico de Cadena Corta
cm	centímetro
nm	nanómetro
g/h	gramos por hora
h	hora
mol/L	Molaridad
min	minutos
pH	potencial de hidrógeno
N	Normalidad
mmol/L	miliMolaridad

°C	Grado Celsius
mA	miliAmpere
rpm	Revoluciones por minuto
mL/min	mililitro por minuto
SPE	Por sus siglas en inglés, extracción en fase sólida
µg/L	microgramo por litro
C.I.I.	Cromatografía de intercambio iónico
miliQ	Designación comercial para “Agua ultrapura”
V	Volumen
I.D.	Por sus siglas en inglés, Diámetro Interno
l	Longitud
ACN	Acetonitrilo
A.A.	Ácido Acético
RSM	Por sus siglas en inglés, Metodología de Superficie de Respuesta
CCD	Por sus siglas en inglés, Diseño Central Compuesto
C.O.T.	Carbono Orgánico Total
LC/MS	Cromatografía de Líquidos acoplada a Espectrometría de Masas
F.M.	Fase Móvil
W _A	Área bajo la curva
D.S.	Desviación Estándar
%D.S.R.	Porcentaje de la desviación estándar relativa
%E	Porcentaje de Error
LOD	Por sus siglas en inglés, Límite de Detección
LOQ	Por sus siglas en inglés, Límite de Cuantificación
n	Réplicas
α	Intervalo de confianza
i	Intensidad de Corriente
SCI	Suma de Cuadrados de Tipo 1
S.C.	Suma de Cuadrados
g.l.	Grados de Libertad
C.M.	Cuadrados Medios

F	Estadístico de Fisher
ANOVA	Por sus siglas en inglés, Análisis de Varianza
p	Probabilidad
R ²	Coefficiente de Correlación de Pearson
F.F.	Foto Fenton
Abs	Absorbancia
T _R	Tiempo de Retención
%MCE	Por sus siglas en inglés, Eficiencia de Corriente de Mineralización

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

El sorgo es uno de los principales granos cultivados en nuestro país. Su importancia radica en que abastece de materia prima a la industria generadora de alimentos balanceados para animales.

La producción mundial de sorgo en el año 2015 fue de 67 millones de toneladas [1]. En México, es uno de los diez principales granos y semillas oleaginosas producido; la producción nacional fue de 7,800,000 toneladas en 2015 [2].

Para asegurar una producción continua y de calidad se debe asegurar la integridad de los cultivos, esto se puede lograr de diferentes formas: eliminación de malezas de forma manual, aplicación de pesticidas para la eliminación de plagas y uso de herbicidas para controlar malezas perjudiciales; de estos herbicidas utilizados se encuentra la familia de los derivados de ácido carbámico.

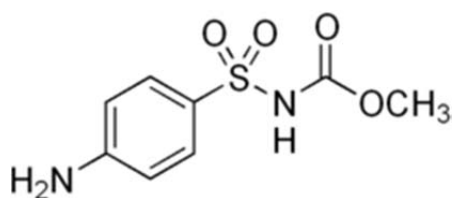


Figura 1. Estructura química del Asulam.

En ella se encuentra el 4-amino-bencensulfonil-metil carbamato llamado comercialmente Asulam (Figura 1), el cual es utilizado para el control de malezas en sembradíos de sorgo. Esta molécula se usa para evitar el crecimiento de

helechos del género pteridium y pastos del género rumex, no obstante, también ha producido consecuencias a la salud humana ya que estudios han demostrado que favorece la aparición del síndrome de Bloom-Torre-Machacek [3]. También tiene efectos en el medio ambiente, en donde muchas especies vegetales tanto terrestres como acuáticas son sensibles al Asulam, resultando una inminente amenaza para los ecosistemas. Tomando en consideración el amplio uso del Asulam y sumando el hecho de que es una molécula muy soluble en agua, se sabe que no se retiene en suelos y en consecuencia es fácilmente lixiviado a los mantos freáticos [4].

Con el objetivo de buscar solución a este problema, se han propuesto alternativas para la degradación de herbicidas en efluentes y sitios afectados, estas alternativas incluyen procesos químicos, microbiológicos, así como procesos fotoquímicos y electroquímicos [5].

El uso de microorganismos para el tratamiento de efluentes resulta atractivo, pero el tiempo requerido para lograrlo es relativamente largo [6].

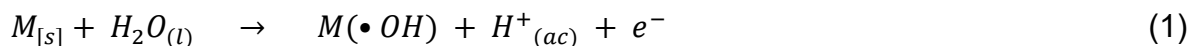
Considerando el hecho de que los tratamientos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.) resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado, es necesario desarrollar tecnologías adecuadas para remover esta clase de compuestos del medio ambiente. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAO o PAO); lamentablemente en los países de economías emergentes como los de América Latina, existe poca difusión y aplicación de estos procesos [7].

1.1. Procesos Avanzados de Oxidación

Los PAO se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes. La mayoría de estos procesos se fundamentan en la producción del radical hidroxilo, un potente agente oxidante no selectivo, que actúa destruyendo la materia orgánica presente en la disolución, de esta manera es posible aplicar este tipo de técnicas a la remediación y destoxificación de agua, generalmente en pequeña o mediana escala [8].

1.1.1 Oxidación anódica

La oxidación anódica (O.A.) es el más conocido de los “Procesos electroquímicos de oxidación”. La O.A. puede ser directa o indirecta. En el primer caso, el contaminante se oxida directamente mediante una reacción de transferencia de carga sobre el electrodo. En cambio, en la O.A. indirecta el contaminante se oxida gracias a la acción de especies oxidantes formadas durante la oxidación del agua en el ánodo (M) dando lugar a protones y radicales hidroxilo fisisorbidos según la ecuación 1:



El ánodo (M) puede ser de diferentes materiales y su naturaleza condiciona en gran medida la eficiencia del proceso. Los electrodos se pueden englobar en dos grandes grupos: activos y no activos [9]. Los electrodos activos reaccionan con los radicales hidroxilo adsorbidos $M(\bullet OH)$, cuando el potencial anódico sobrepasa al

de formación del O_2 ($E^0 = 1.23 \text{ V}$), dando lugar a superóxidos adsorbidos. Estos superóxidos poseen menor poder oxidante (ecuación 2), lo que da lugar a que el contaminante inicial se degrade sólo hasta ácidos carboxílicos de cadena corta y por ende no se logra la mineralización completa de los compuestos. Un ejemplo de electrodos activos sería el caso del Pt, RuO_2 o IrO_2 .

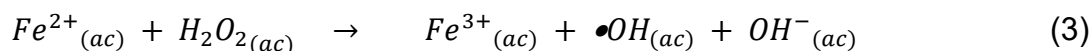


Por otro lado, existen los electrodos clasificados como no activos, este es el caso de los electrodos de PbO_2 , SnO_2 o de diamante dopado con boro (DDB). Se consideran inactivos porque los radicales $M(\bullet OH)$ adsorbidos permanecen estables, lo que permite su disponibilidad para lograr la completa mineralización del contaminante. Gracias a la elevada resistencia a la corrosión, baja capacidad de adsorción, así como también su elevado sobrepotencial de desprendimiento de O_2 se ha observado que el ánodo de DDB da lugar a mineralizaciones más eficientes [10].

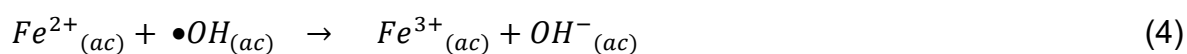
1.1.2 Reacción de Fenton

Esta reacción fue descrita por primera vez en 1893 por Henry John Horstman Fenton [11] en la oxidación de ácido tartárico utilizando H_2O_2 y Fe^{2+} , sin embargo no fue hasta 1946 cuando se descubrió que el agente oxidante es el radical hidroxilo ($\bullet OH$).

Durante esta reacción se produce la descomposición del peróxido de hidrógeno, catalizada por determinados cationes metálicos como el Fe^{2+} para generar el radical hidroxilo (ecuación 3).



Sin embargo, también se producen reacciones no deseadas (ecuaciones 4 y 5) como:



Debido a que el radical $\bullet OH$ es un agente oxidante no selectivo, tiene la capacidad de reaccionar con cualquier especie susceptible de ser oxidada, como el Fe^{2+} (ecuación 4), además también se puede llevar a cabo la recombinación de los $\bullet OH$ generados durante el proceso Fenton [12].

1.1.3 Reacción electro - Fenton

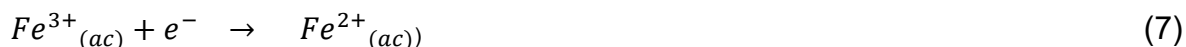
Por otro lado, el H_2O_2 puede ser electrogenerado *in situ* mediante la reacción de reducción parcial de oxígeno, es decir vía 2 electrones (mostrada en la ecuación 6), dando origen al proceso electro-Fenton (E.F.) [13].

Dicha reducción parcial solo se lleva a cabo en electrodos de material carbonaceo (grafito [14], carbón vítreo reticulado [15], fieltro de carbono [16], tela de carbono [17]) a pH ácido (0 – 4).

Para este proyecto se utilizó un cátodo de difusión de aire, dicho cátodo consta de un cuerpo de PVC hueco a través del cual es suministrado aire u oxígeno directamente a la disolución de trabajo, el extremo del electrodo que se encuentra inmerso en la disolución está compuesto de tela de carbono.



Simultáneamente a la reducción de O_2 , se lleva a cabo la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} (ecuación 7).

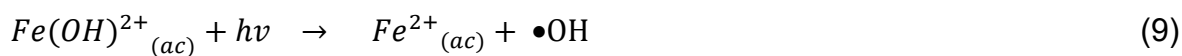
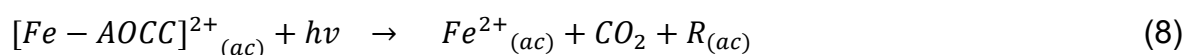


El uso de un cátodo de difusión de aire permite la generación continua de H_2O_2 así como la regeneración de Fe^{2+} , es decir, en ese cátodo se producen las especies necesarias implicadas en la reacción de Fenton [18].

1.1.4 Reacción foto electro – Fenton (F.E.F.)

La diferencia fundamental que existe entre los procesos E.F. y F.E.F. es que en este último la degradación del contaminante se ve reforzada por la acción de radiación ultravioleta (U.V.) comprendida entre 250 y 400 nm. Esta radiación es

emitida por lámparas ultravioleta (proceso F.E.F.) o bien a través de la radiación solar (proceso foto electro-Fenton Solar o F.E.F.S.). En ambos casos, la radiación ejerce varias acciones que mejoran la eficiencia del proceso: i) posibilitando la reducción de la forma estable bajo la que se encuentra el Fe^{3+} en disolución originando el radical $\bullet OH$ en consecuencia regenerando el catión Fe^{2+} (ecuación 9) y ii) mediante la foto degradación de los complejos estables que se forman entre el Fe^{3+} y los ácidos carboxílicos de cadena corta (Fe^{3+} - AOCC) generados en las últimas etapas del proceso de mineralización del contaminante (ecuación 8) [19].



1.2 Métodos de análisis en flujo

El gran número de parámetros que deben ser supervisados y controlados constantemente durante el proceso de cuantificación, hace necesaria la implementación de métodos analíticos rápidos, robustos y que no demanden la continua presencia del analista, especialmente si son aplicadas al control continuo o a la frecuente medición de variables ambientales.

La automatización en análisis químico puede ser implantada reemplazando al analista en al menos una de las principales operaciones del proceso analítico: muestreo, pre-tratamiento, medición, adquisición de datos o tratamiento de datos.

Estos métodos son utilizados como herramientas para lograr la automatización de métodos de análisis químicos convencionales.

Los métodos de análisis en flujo, utilizadas como sistemas de introducción y pretratamiento de muestras, son especialmente adaptables a la determinación de parámetros ambientales, debido a algunas de sus características tales como alta precisión, alta frecuencia de muestreo, permite el uso de técnicas de calibración, alto grado de flexibilidad, manipulación de micromuestras, habilidad para llevar a cabo pretratamientos químicos en línea y fácil automatización. Algunos pretratamientos podrían ser preconcentración en fase sólida (lo que mejora la sensibilidad), oxidación o reducción química, especiación química, manejo de micromuestras, etc.

La introducción de muestra y de reactivos en los sistemas en flujo se realiza a través de conductos que los envían al detector. El orden de adición de muestras y reactivos, así como el caudal y el tiempo de reacción son controlados de forma automática, lo que permite una frecuencia de muestreo elevada, a la vez que le confiere a las técnicas en flujo una gran versatilidad.

1.2.1 Análisis por inyección en flujo (FIA)

El método de Análisis por Inyección en Flujo [20] (primera generación de análisis en flujo) fue propuesta por Ruzicka y Hansen en 1975, y significó una innovación muy importante en el campo de la química analítica debido a su simplicidad, posibilidad de automatización, facilidad de implementación, alta frecuencia de análisis y bajo costo. El método FIA se fundamenta en la inyección de una muestra líquida dentro de una corriente continua no segmentada de un líquido

portador (Figura 2). El sistema FIA está basado en la combinación de tres principios: inyección de muestra, dispersión controlada de la muestra inyectada y sincronización reproducible de su movimiento desde el punto de inyección hasta el interior del detector.

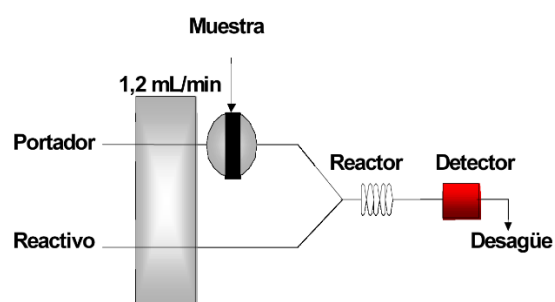


Figura 2. Configuración FIA simple de doble canal.

Este método tiene una gran versatilidad, ya que se pueden añadir al sistema prácticamente todas las líneas adicionales con reactivos que se requieran, y casi cualquier tipo de operación unitaria puede ser implementada, como por ejemplo separación o preconcentración, y cualquier tipo de detector puede ser usado. Esto ha hecho que el método FIA haya tenido un desarrollo extraordinario, no comparable a ninguna otra. Sin embargo, una desventaja es que el flujo continuo lleva a un alto consumo de muestra y reactivos. Además, el uso de reactivos agresivos y solventes orgánicos hace que los tubos usados en las bombas peristálticas tengan una vida útil relativamente corta.

1.2.2 Análisis por inyección secuencial (SIA)

La segunda generación de análisis en flujo es representada por el método de análisis por inyección secuencial (SIA) [21], propuesta por Ruzicka y Marshal en

1990, fue desarrollada inicialmente como un método alternativo al FIA para la manipulación de disoluciones. Se basa en la aspiración secuencial de volúmenes precisos de muestra y reactivos a través de diferentes canales que los conducen a un bucle de carga, para posteriormente ser enviados al detector (Figura 3).

El sistema consta de una válvula de selección multiposicional equipada con un canal central de comunicación, que se conecta a través de un bucle de carga con una bomba de pistón bidireccional. El canal central se puede conectar a su vez con cada uno de los puertos periféricos. Estos están conectados a los recipientes que contienen los reactivos y la muestra, así como al detector.

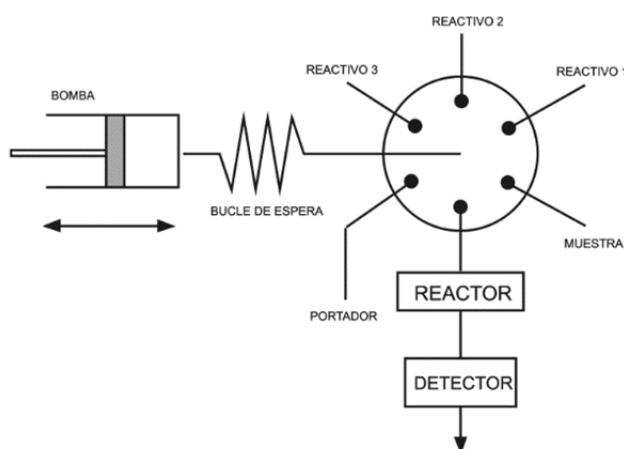


Figura 3. Representación esquemática de un sistema SIA.

Algunas de las ventajas del sistema SIA en relación al FIA son: 1) es una técnica muy robusta, ya que la muestra y reactivos están en contacto únicamente con vidrio o tubos de teflón (PTFE) que son resistentes químicamente; 2) el manejo de muestra y reactivos es muy versátil y las operaciones manuales se simulan fácilmente, sin necesidad de reconfigurar el manifold; 3) es la única técnica en flujo

realmente multiparamétrica, ya que sólo se necesita de válvulas con un número suficiente de canales para contener los reactivos requeridos y hoy en día se dispone de válvulas que tienen hasta 20 puertos; 4) el consumo de muestra y reactivos es mucho menor que en FIA (del orden de 20 veces menos), ya que éstos son aspirados sólo cuando se lleva a cabo la determinación analítica, y no de forma continua, como en FIA. La principal desventaja del SIA respecto al FIA es la menor frecuencia de análisis y muestreo, que ha sido estimada en 60% menos. Esto es atribuido al concepto secuencial de la técnica SIA, mientras que en FIA el manejo de los reactivos se lleva a cabo en paralelo.

1.2.3 Análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA)

Es un método en flujo relativamente reciente descrita en primera ocasión por Cerdà en el año de 1999 con la intención de combinar las ventajas de los métodos en flujo existente y evitando sus inconvenientes [22].

El elemento básico de un sistema MSFIA no es otra cosa que una bureta automática de valoraciones convencional adaptada a un motor paso a paso que impulsa simultáneamente el émbolo de cuatro jeringas, de esta manera se consigue abaratar el sistema evitando el uso de cuatro buretas independientes en paralelo (Figura 4).

El motor paso a paso impulsa una barra metálica sobre la cual se encuentran fijos los émbolos de las jeringas y a la cabeza de cada una de estas se dispone de una válvula solenoide de conmutación rápida.

El movimiento del motor impulsa simultáneamente el émbolo de las jeringas trabajando en modo muticanal como en el caso de las bombas peristálticas utilizadas en el FIA, pero evitando el uso de sus frágiles tuberías.



Figura 4. Bureta automática multijeringa (CRISON Instruments)

Otra de las características de esta técnica es la creación de flujos por impulsión de líquidos y no por aspiración (a diferencia de la SIA) con lo que se minimiza la posibilidad de formación de burbujas. Por otra parte es posible utilizar las válvulas adicionales de forma que actúen en sustitución de la válvula de posición multicanal, simplificando y abaratando aún más el sistema, o bien ser utilizadas para inyecciones multiconmutadas.

1.2.4 Comparación entre sistemas de análisis en flujo

Tabla 1. Características de los sistemas de análisis en flujo.

	FIA	SIA	MSFIA
Frecuencia de muestreo	Muy elevada	Elevada	Elevada
Robustez	Elevada	Elevada	Elevada
Consumo de reactivos y muestra	Elevado	Bajo	Bajo
Versatilidad	Elevada	Elevada	Muy elevada
Tiempo de análisis	Bajo	Bajo	Muy bajo

1.2.5 Cromatografía multijeringa (MSC)

En los métodos analíticos, las técnicas de separación juegan un papel fundamental ya que de estas depende la separación del analito del resto de compuestos generados durante los procesos avanzados de oxidación.

En este sentido se utilizan columnas cromatográficas del tipo monolítico [23] como alternativa a las columnas empacadas convencionales, debido a las propiedades de separación asociado a la permeabilidad elevada de las columnas monolíticas, es posible utilizarlas a flujo elevado (>10 mL/min) y presiones relativamente bajas (<400 psi) obteniendo cromatogramas con buena resolución en menor tiempo, por lo cual este tipo de columnas resulta atractivo para su uso con los sistemas de tipo MSFIA.

Las columnas de tipo monolítico consisten en una única pieza, sólida o semisólida de un material con estructura porosa bimodal (Figura 5). La estructura porosa bimodal presenta macroporos a través de los cuales fluye la fase móvil, y microporos de mucho menor tamaño que son los responsables de la interacción entre el analito y la fase estacionaria.

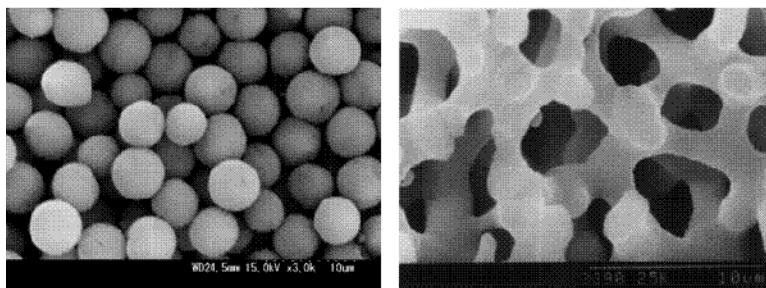


Figura 5. Empaque de una columna convencional (izquierda) y monolítica (derecha).

1.3 Sistemas de detección

De manera general los detectores ópticos son los más utilizados por varias razones, siendo las principales: su robustez y reproducibilidad.

Al considerar un detector óptico la primera cuestión es identificar si el método es de emisión o absorción, ya que frecuentemente tienen en común el sistema de medición de la radiación; sin embargo los métodos de emisión requieren una fuente adecuada de excitación.

1.4 Fuentes de emisión

Utilizadas en los métodos de absorción se diferencian fundamentalmente en la zona del espectro en la que se deba trabajar y si son continuas (cubriendo una amplia zona del espectro) o bien, discretas (emitiendo radiación más o menos monocromática).

En el caso de este proyecto la longitud de onda (λ) de absorción del analito corresponde a la región UV por lo cual se usó una fuente de emisión ultravioleta (UV).

La fuente de emisión más común es la lámpara de deuterio. Comercialmente se encuentran combinadas con fuentes visibles. Otra alternativa a la lámpara de deuterio es la lámpara de xenón. Existen también diodos LED que emiten en esta región, sin embargo su costo actual es muy elevado, por lo cual una aplicación práctica de estos últimos parece improbable a la fecha.

Tomando en cuenta la eficiencia del proceso foto electro-Fenton y las ventajas que representa el uso de los sistemas en flujo tanto en la etapa del tratamiento de la muestra, así como en la etapa de separación y determinación, en el presente trabajo se propone la degradación y mineralización completa del herbicida Asulam por el método foto electro-Fenton y el seguimiento en tiempo real durante la etapa de degradación utilizando el sistema MSC.

1.5 Antecedentes

Con base en el panorama actual, se realizó una extensa búsqueda bibliográfica de los reportes de investigación más relevantes de las técnicas aplicadas para la degradación de este herbicida y su determinación utilizando métodos en flujo.

1.5.1 Degradación de Asulam

Se han realizado algunos estudios de la degradación del Asulam y sus precursores (ácido sulfanílico y sulfonilamida), destacan los estudios realizados por Tanaka *et al.* [24] los cuales utilizando catálisis heterogénea y ozonólisis obtuvieron una mineralización total de este herbicida tras 12 h de reacción. Dicha

reacción fue realizada en un volumen de 250 mL, el cual contenía 200 mg/L de Asulam y 75 mg de TiO_2 , se realizó bajo la influencia de una lámpara de mercurio de alta presión de 500 W ubicada a 40 cm sobre el reactor; esta lámpara emitía en longitudes de onda comprendidas entre 330 y 390 nm. Previo al proceso de catálisis heterogénea, la disolución fue burbujeada con ozono a razón de 2 g/h a temperatura ambiente durante 4 h [25]. Mientras que Catastini *et al.* en 2002, lograron la degradación total de una disolución de 100 mL que contenía 1.1×10^{-4} mol/L (23 mg/L) de Asulam y sulfanilamida en un tiempo de 500 min utilizando el método Fenton–fotólisis, y la mineralización total tras 30 h de reacción. Se utilizó una mezcla de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ preparado a partir de una disolución de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, el pH de la disolución fue ajustado a 3 utilizando H_2SO_4 1 N, la concentración final utilizada de Fe^{3+} fue 3.0×10^{-4} mol/L. Como fuente de emisión se utilizaron tres lámparas de vapor de Hg a alta presión (Philips HPW 125 W), finalmente la mezcla de reacción se mantuvo saturada con oxígeno en todo momento.

1.5.2 Degradación utilizando Procesos Avanzados de Oxidación

Por otro lado Brillas *et al.* llevaron a cabo la degradación de una disolución que contenía 13.9 mmol/L de sulfanilamida y ácido sulfanílico por procesos de oxidación anódica [26], electro-Fenton y foto electro-Fenton solar [27]. Para la oxidación anódica de 100 mL de una disolución de ácido sulfanílico se utilizó un ánodo de DDB y un cátodo de acero inoxidable, la degradación se realizó a una temperatura de 35°C, se agregó una disolución 0.5 mol/L de Na_2SO_4 ajustada a pH 3.0 como electrolito soporte. Se estableció una intensidad de corriente de 200

mA y agitación de 700 rpm, se consiguió degradación total en aproximadamente 210 min y mineralización total en 270 min. Para la degradación de sulfanilamida se registraron las mismas condiciones en la degradación vía oxidación anódica, exceptuando la intensidad de corriente y el volumen de reacción, que fueron de 150 mA y 150 mL, respectivamente, se observaron resultados muy similares. En el caso de la degradación vía F.E.F., una vez más se utilizaron las mismas condiciones de la celda electroquímica, pero se sustituyó el cátodo de acero inoxidable por uno de difusión de oxígeno, el cual suministraba aire a un caudal de 300 mL/min. Además como fuente de radiación se utilizó un tubo de luz negra fluorescente (Philips TL/6W/08) el cual emite entre 320 y 400 nm, con un máximo de emisión en 360 nm y una intensidad de corriente de 100 mA; se obtuvo una degradación total en 5 min y una mineralización total en 180 min .

Por otro lado en cuanto al proceso Fenton, la eficiencia puede ser mejorada cuando se lleva a cabo la dosificación de Fe^{2+} a lo largo del proceso. Así Carra *et al.* llevaron a cabo la degradación de una mezcla de pesticidas mediante el proceso foto-Fenton solar a pH neutro en una planta piloto. El proceso se evaluó para cinco pesticidas comerciales (oxamilo, metomilo, imidacloprid, dimetoato y pirimetanil (10 mg/L cada uno) y se estudió el efecto de la dosificación de hierro (5, 10 y 20 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y H_2O_2 (20 mmol/L), obteniendo una mineralización parcial del 20% en una sola dosis y mineralización de hasta 62% con las dosificaciones de hierro [28].

1.5.3 Técnicas de monitorización en flujo

Con respecto a la monitorización en tiempo real de herbicidas y MSC, se han realizado pocos estudios al respecto, como por ejemplo Chávez-Moreno *et al.* implementaron sistemas tanto MSFIA como MSC para evaluar la degradación de pesticidas [29] y realizar determinaciones de pesticidas en mezcla [30], respectivamente. El monitoreo acoplando un sistema MSFIA a una unidad de extracción en fase sólida (SPE) con detector UV. Los límites de detección reportados fueron de 30 y 135 µg/L para dicamba y 2,4-D, respectivamente. El monitoreo de la degradación fotocatalítica (TiO₂ anatasa/UV 254 nm) de estos 2 herbicidas fue realizado por el sistema MSFIA-SPE utilizando volúmenes pequeños de muestra (2 mL). La degradación fue 85% para ambos herbicidas en agua ultrapura después de 45 min del tratamiento fotocatalítico. Una eficiencia de degradación similar en agua potable fue observada para el 2,4-D, en dicha matriz el dicamba mostró porcentaje de degradación (75%), este porcentaje de degradación es atribuido a que las especies inorgánicas presentes en el agua potable dificultan el proceso de degradación.

Mientras que para el caso de MSC se realizó la determinación simultánea de tres herbicidas (dicamba, atrazina y 2,4-D), esto se logró utilizando un SPE acoplado a MSC utilizando detección UV. La preconcentración fue optimizada utilizando una velocidad flujo de 0.5 mL/min y una velocidad de elución de 0.8 mL/min. Se utilizó una membrana de tipo C18 para realizar la preconcentración de 3 mL de la muestra, esta membrana fue acondicionada utilizando HCl en concentración de 0.3 mol/L en una solución al 0.5% de metanol, la elución del contenido de la membrana se realizó con una solución con 0.43 mL de una disolución

metanol:agua en relación 60:40. Se usó una columna monolítica C18 (25 × 4.6 mm) para separar cromatográficamente estas tres especies, el tiempo requerido para separarlas fue 10 min usando una disolución acuosa 60:40 de 0.01% de ácido acético:metanol como fase móvil, el caudal al cual se usó la fase móvil fue de 0.8 mL/min. Los límites de detección fueron de 13, 57, y 22 µg/L para dicamba, 2,4-D, y atrazina, respectivamente. La frecuencia de análisis fue de 3 muestras/h, y el consumo de solventes reportado fue de 7.3 mL para todo el análisis.

1.6 Análisis crítico

Se han reportado pocos trabajos de investigación en donde se estudian las condiciones óptimas para la degradación y mineralización del Asulam, pero ninguna donde se aplique el método foto electro-Fenton, mientras que no se encontraron investigaciones realizadas para el caso de métodos automáticos de análisis para este herbicida. En el caso de la dosificación de Fe^{2+} , si bien se ha visto para otros herbicidas que favorece la eficiencia del proceso, tampoco fueron encontrados reportes donde se lleve a cabo la dosificación de Fe^{2+} de manera automatizada empleando un sistema en flujo.

Para el caso de los estudios realizados por Tanaka, *et al.* (1992) y Catastini, *et al.* (2007) se obtienen la mineralización total de este herbicida empleando el proceso de ozonólisis/catálisis heterogénea y Fenton/fotólisis, pero en tiempo prolongado (12 y 30 h, respectivamente). Mientras que en los trabajos publicados por Brillas *et al.* (2012) se reporta una comparación entre la O.A. y el método F.E.F. para la degradación de sulfonilamida y ácido sulfanílico; de esta manera se obtuvieron para O.A., tiempo de 210 y 270 min para la degradación y mineralización de

ambos compuestos, mientras que durante la degradación utilizando el proceso F.E.F. se obtuvo una degradación total en 5 min y mineralización total en 180 min. Estos resultados dan indicios de que este tipo de reacciones presentan una eficacia mayor comparados con métodos puramente electroquímicos, en consecuencia para este proyecto en particular se optó por utilizar un cátodo de difusión de aire y un ánodo de DDB para incrementar el grado de degradación del Asulam.

En la literatura citada donde se acoplan sistemas de análisis en flujo para el seguimiento de este tipo de reacciones, indican resultados favorables, ya que este tipo de monitoreo es más eficiente en todos los aspectos; sin mencionar que la evaluación en tiempo real elimina los errores de medición derivados de la manipulación de la muestra por parte del analista. En el caso específico del presente trabajo de investigación, se tomará ventaja de la alta frecuencia de muestreo y además de utilizar el mismo sistema para la dosificación de los reactivos. De igual manera, al ser un proceso totalmente automatizado, permitirá eliminar el error originado durante la manipulación de la muestra, pero eliminar el error de manipulación no resultaría suficiente para detectar al herbicida entre sus productos de degradación y el hierro presente en el medio de reacción, por lo tanto es necesario utilizar la separación cromatográfica empleando una columna de tipo monolítico.

Con base en lo anterior es viable la implementación del proceso foto electro-Fenton para llevar a cabo la degradación y posterior mineralización del herbicida Asulam, acoplando a la celda electroquímica un sistema de análisis del tipo MSC para llevar a cabo el monitoreo en tiempo real del proceso de degradación de

manera eficiente. El proceso propuesto ha demostrado ser eficiente degradando y mineralizando compuestos de estructura y propiedades similares al Asulam, utilizando reactivos amigables con el ambiente y produciendo otros reactivos (como H_2O_2) *in situ* en la celda de reacción.

1.7 Aportación científica

Establecer las condiciones del proceso foto electro-Fenton para la degradación y mineralización completa del herbicida Asulam, además de acoplar un sistema MSC para el seguimiento del proceso en tiempo real.

1.7.1 Hipótesis

El proceso foto electro-Fenton permite la degradación y mineralización completa del herbicida Asulam con seguimiento en tiempo real del proceso a través del sistema MSC.

1.7.2 Objetivo general

Degradar y mineralizar completamente al herbicida Asulam a través del proceso foto electro-Fenton y realizar el seguimiento en tiempo real del proceso a través del sistema MSC.

1.7.3 Objetivos Específicos

- a) Implementar el sistema de análisis MSC para la determinación de Asulam.
- b) Monitorizar la degradación de Asulam por el sistema MSC acoplado al reactor F.E.F.
- c) Determinar las condiciones óptimas para la aplicación del proceso electro-Fenton (cantidad de Fe^{2+} adicionada, intensidad de corriente del electrodo, concentración de electrolito soporte).
- d) Evaluar el grado de mineralización mediante el análisis del Carbón Orgánico Total (COT).
- e) Identificar los principales subproductos de la degradación de Asulam por cromatografía de intercambio iónico, así como espectrometría de masas.

CAPÍTULO II

2. Materiales y métodos

2.1 Reactivos y equipos

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico. Todas las disoluciones fueron preparadas con agua grado miliQ (18 M Ω /cm).

En la Tabla 2 se enlistan los reactivos utilizados para el desarrollo del método cromatográfico, junto a los reactivos requeridos en la aplicación del método de degradación, mientras que en la Tabla 3 se enlista el material y equipo utilizado para el desarrollo del presente trabajo.

Tabla 2. Reactivos y estándares empleados en el desarrollo del proyecto.

Reactivo	Marca	Pureza (%)
Asulam	Sigma Aldrich	96.4
Acetonitrilo	Tedia	99.9
Ácido acético	J.T. Baker	99.9
Na ₂ CO ₃	Sigma Aldrich	99.9
NaHCO ₃	Sigma Aldrich	99.7
Std. DIONEX	Thermo	100 mg/L (NO ₃ ⁻)
H ₂ O ₂	CTR	30.0
TiOSO ₄	Riedel – de Haën	99.9
FeSO ₄ · 7H ₂ O	Jalmek	99.0
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Analytika	99.0
H ₂ SO ₄	Karal	98.0
Na ₂ SO ₄	J.T. Baker	99.9

Tabla 3. Instrumentos utilizados en el desarrollo del proyecto.

Componente	Marca	Especificaciones
Espectrómetro UV-Vis	Varian	Cary 50
Módulo multijeringa	CRISON	Multi-Burette 4S
Jeringa	Hamilton	5.0 mL GASTIGHT
Módulo de selección	CRISON	Multi-Burette 4S
Columna	ONYX Phenomenex	C18 (5.0 x 4.6 mm)

Tuberías	SUPELCO Analytical	PTFE (Diámetro externo, 3.0 mm; diámetro interno 1.58 mm)
Celda en flujo	Starna Cells, Inc.	QS 1.000
Fuente de emisión UV	Analytical Instrument Systems, Inc.	DT 1000 CE
Detector	Ocean Optics	USB 2000
Potenciómetro	Thermo scientific	Orion Star A329
Fuente de poder	Minipa	MPL-1303
Ánodo (6.25 cm ²)	Adamant & Metakem	Diamante Dopado con Boro (2000 – 4500 ppm de Boro) montado sobre neodimio, grosor del recubrimiento 5 μ m, resistividad 0.01 - 0.1 Ω /cm ²
Cátodo (1.4 cm ²)	Sainergy Tech.	Carbón conductor recubierto con PTFE (30%) y carbón vulcan
Fuente de irradiación	Philips	PAR38 25w
Cromatógrafo de intercambio iónico	Thermo	DIONEX ICS 1100
Columna de intercambio aniónico	Thermo	IonPac AS23
Supresor de conductividad	Thermo	DIONEX AERS 500
Detector de conductividad	Thermo	DIONEX ACRS 500
HPLC	Agilent	1260 Infinity
Columna	Phenomenex	HyperClone™ 5 μ m ODS (C18) 120 Å, LC Column 125 x 4 mm
Espectrómetro de masas	Agilent	6530 Acc. Mass

2.2 Metodología

Para cumplir con los objetivos establecidos en la tesis, la metodología experimental constó de las siguientes etapas:

I. Parte experimental

Para cumplir con los objetivos propuestos, se llevaron a cabo de manera sistemática las siguientes etapas:

A. 1ª. Etapa:

a) Implementación de un sistema de análisis en línea del tipo cromatografía multijeringa (MSC) con detección U.V. para la cuantificación del herbicida Asulam.

- b) Evaluación de los parámetros que influyen dentro del sistema MSC para llevar a cabo la separación y determinación de Asulam en una columna monolítica como son: pH y fuerza iónica de la fase móvil, el disolvente orgánico (metanol o acetonitrilo) que será empleado como modificador orgánico, efecto del volumen de inyección en la separación cromatográfica y efecto del caudal de la fase móvil.
- c) Acoplamiento del reactor foto electro-Fenton al sistema MSC para el seguimiento automatizado en tiempo real de la degradación de Asulam.

B. 2^a. Etapa:

- a) Optimización de la condiciones de reacción utilizando un diseño experimental de tipo central compuesto (cantidad de Fe^{2+} añadida a la reacción (0.1 y 0.3 mM), intensidad de corriente del electrodo DDB (0.1 y 0.25 A), concentración de electrolito soporte 0.05 y 0.1 M de Na_2SO_4), empleando una fuente U.V. con emisión máxima a 365 nm en la degradación de 10 mg/L de Asulam, todo esto en un reactor de 200 mL de capacidad.
- b) Determinación del grado de mineralización mediante el abatimiento del Carbono Orgánico Total (COT). Se tomaron muestras cada 30 min para evaluar el COT y cada 20 min para llevar a cabo la cinética de degradación del Asulam.

C. 3^a. Etapa

- a) Identificación de los principales subproductos de la degradación de Asulam por cromatografía de intercambio iónico, así como cromatografía de líquidos acoplados a espectrometría de masas (LC-MS).

2.2.1 Implementación del método cromatográfico

2.2.1.1 Determinación de la longitud de onda de máxima absorción de Asulam

Previo a la implementación del método, se verificó la longitud de onda (λ) bajo la cual el Asulam presentaba mayor absorbancia, esto se comprobó utilizando un espectrofotómetro UV–Vis Cary 50 para obtener el espectro de absorción de una disolución de concentración conocida (10 mg/L Asulam).

2.2.1.2 Ensamblaje del sistema MSC

El ensamblaje del sistema MSC implicó el cálculo de volumen para cada segmento de la tubería utilizada, ya que conociendo la longitud y el diámetro de esta, es posible conocer el volumen interno de la tubería con la siguiente ecuación (10):

$$V = \frac{1}{4}\pi D^2 l \quad (10)$$

Donde:

V = volumen del segmento de tubería (mL).

D = diámetro interno de la tubería (para el bucle de carga el diámetro interno (d.i.) utilizado fue de 1.5 mm, mientras que para el resto del sistema se utilizó d.i. de 0.8 mm).

l = longitud del segmento de la tubería (cm).

Durante el ensamblaje del sistema MSC se tuvieron en cuenta varios factores:

- La longitud de las tuberías debía ser la necesaria para poder mover la totalidad de la muestra desde el reactor hacia la columna y el detector.
- La disposición de las tuberías más sencilla posible para disminuir el gasto de reactivos y muestra.
- Evitar fugas e ingreso de aire al sistema ya que pueden interferir en la detección ya sea perdiendo volumen de muestra o dispersando la luz incidente sobre la muestra, obteniendo de esta manera lecturas erróneas.

Una vez ensamblado el sistema MSC, se procedió a desarrollar el método analítico.

2.2.1.3 Efecto de la composición de la fase móvil

Para poder llevar a cabo la determinación del analito de manera adecuada en el sistema MSC, se evaluó la composición de la fase móvil, la cual se encuentra reportada en algunos estudios, por ejemplo Robles-Molina *et al.* (2014) [31] identificó por HPLC en fase reversa residuos de pesticidas en agua residual, entre los cuales se encuentra Asulam para lo cual la fase móvil utilizada contenía ácido acético (A.A.) 0.1%: acetonitrilo (ACN) (80:20) a un caudal de 1 mL/min a través de una columna ZORBAX Eclipse Plus-C18 de 50 x 4.6 mm. Tomando como base este estudio se analizó el efecto de la concentración tanto del modificador orgánico (ACN) como del modificador de pH (A.A.).

2.2.1.4 Implementación del método analítico: curva de calibración

Para la preparación de los estándares, se partió de una disolución stock de asulam (100 mg/L); y se hicieron las siguientes diluciones en matraces volumétricos de 10 mL. Se determinó la absorbancia de cada punto de la curva de calibración a 265 nm.

Tabla 4. Estándares empleados en la curva de calibrado.

Estándar	[Asulam] mg/L
1	1
2	5
3	10
4	15
5	20
6	25
7	35
8	40

2.3 Optimización del proceso electroquímico

Antes de aplicar la metodología de degradación, se optimizaron las condiciones bajo las cuales se llevaría a cabo el proceso electroquímico. Se decidió evaluar la $[\text{Fe}^{2+}]$, intensidad de corriente y $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ ya que se sabe que estos parámetros son los que más afectan el proceso E.F.

Para obtener las condiciones óptimas fue necesario aplicar un diseño experimental, en concreto una metodología de superficie de respuesta de tipo central compuesto (RSM – CCD).

Se eligió esta metodología de superficie de respuesta en particular ya que evaluando los puntos axiales ($\pm\alpha$) las predicciones realizadas en base a la ecuación polinomial resultante se vuelven más confiables [32]. En la Figura 6 se

presenta la gráfica de los puntos axiales del CCD (izquierda) y los puntos que se evalúan comúnmente durante la aplicación de un diseño Box-Benhken (derecha).

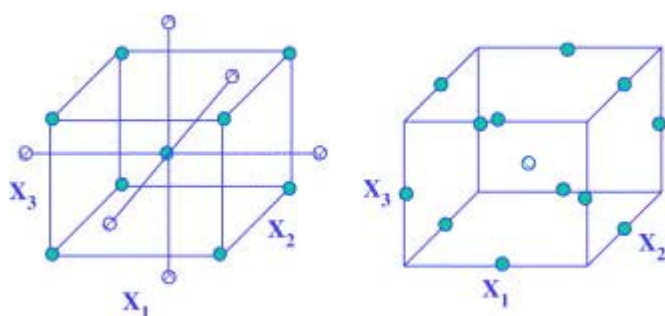


Figura 6. Representación gráfica de dos metodologías de superficie de respuesta.

De esta manera se aplicó dicha metodología para tres factores, cada uno con 2 niveles (2^3) dando ocho experimentos factoriales, dado que se evaluaron tres factores se añaden seis pruebas axiales más, adicionalmente se realizaron tres réplicas del punto central sumando en total 17 pruebas que se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Matriz del diseño experimental expresada como valores codificados.

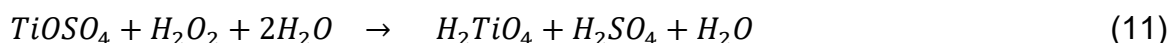
Experimento	Corriente (A)	[Fe ²⁺](mmol/L)	[Na ₂ SO ₄] (mmol/L)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	-α	0	0
10	+α	0	0
11	0	-α	0
12	0	+α	0
13	0	0	-α
14	0	0	+α

15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

*(Valor bajo (-), valor alto (+), axial bajo (-α), axial alto (+α), punto central (0)).

2.3.1 Cuantificación de H₂O₂

La cuantificación de H₂O₂ es necesaria, ya que de la concentración de esta especie en el medio depende el proceso de Fenton, la determinación se realizó por el método espectrofotométrico utilizando el TiOSO₄, el cual se basa en la formación del complejo H₂TiO₄ el que se describe en la ecuación 11 [33]:



Se determinó la longitud de onda de máxima absorción para el complejo de Ti⁴⁺ y se elaboró una curva de calibración para cuantificar el H₂O₂ electrogenerado. Los patrones empleados para la construcción de la curva de calibrado se enlistan en la Tabla 6.

Tabla 6. Patrones empleados en la curva de calibración de H₂O₂.

Estándar	[H ₂ O ₂] mmol/L
1	3.01
2	6.08
3	9.01
4	15.03
5	20.03
6	29.99
7	39.71

La electrogeneración de H_2O_2 se llevó a cabo en una disolución bajo las condiciones óptimas indicadas por el diseño experimental a pH 3 utilizando como cátodo un electrodo de difusión de aire (tela de carbono) el cual a lo largo del tiempo de reacción suministraba aire a la disolución, de manera que la generación de H_2O_2 en la celda fuera constante. Se tomaron 0.5 mL de muestra cada 30 min durante el tiempo de reacción (3 h). Cada muestra se colocó en un matraz de aforación de 10 mL y se le añadieron 0.5 mL de TiOSO_4 para provocar la reacción con el H_2O_2 , posteriormente se aforó con agua destilada y se midió en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 410 nm.

2.4 Determinación de Carbono Orgánico Total

Para evaluar el grado de mineralización aportado por el proceso foto electro-Fenton y las reacciones involucradas en este, se utilizó un analizador de Carbono Orgánico Total (COT) marca Shimadzu modelo TOC-V CSH.

Para realizar este análisis se tomaron muestras de 13 mL antes de iniciar la reacción y cada 30 min hasta 3 h, dichas muestras primero fueron neutralizadas con NaOH para precipitar las especies de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}) y detener la reacción, posteriormente fueron depositadas en viales para realizar la cuantificación del COT.

2.5 Identificación de subproductos

Adicionalmente se evaluó la formación de subproductos generados durante la degradación mediante foto electro-Fenton, para ello se utilizó Cromatografía de Intercambio Iónico y Cromatografía de Líquidos con detección de masas (LC/MS).

2.5.1 Cromatografía de intercambio iónico

En el caso de Cromatografía de Intercambio Iónico, se identificaron y cuantificaron los aniones obtenidos a partir de la degradación de Asulam. Esto se realizó en un equipo DIONEX ICS 1100 equipado con un automuestreador.

Las condiciones de análisis utilizadas para la separación cromatográfica tanto de las especies orgánicas como inorgánicas fueron las siguientes:

Tabla 7. Condiciones de operación del cromatógrafo de intercambio aniónico.

Componente	Característica
F.M.	Na ₂ CO ₃ :NaHCO ₃ (4.5:0.8 mmol/L)
Columna	IonPAC AS23 a 30°C
Detector	DIONEX ACRS 500 a 40°C
Supresor	DIONEX AERS 500 a 25 mA
Caudal	1 mL/min
Volumen de inyección	125 µL

2.5.2 Cromatografía de Líquidos con espectrometría de masas

Así mismo, se determinó la ruta de degradación mediante LC/MS utilizando un sistema de HPLC Agilent 1260 infinity acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 6530.

A continuación se enlistan las condiciones de operación del LC/MS:

Tabla 8. Condiciones de operación del LC/MS.

Componente	Característica
Columna	Zorbax Eclipse Plus C18 (2.1 x 100 mm)
Fase móvil	Ácido fórmico:Formiato de amonio (0.01%:10 mmol/L)
Caudal	0.2 mL/min
Rango de adquisición	50 – 1000 m/z
Fuente de ionización	Electrospray
Fragmentador	100 V
Frecuencia del octapolo	750 V
Polaridad	Positiva

2.6 Disposición de residuos

Los residuos generados durante la realización del presente proyecto se dispusieron de acuerdo al reglamento establecido por el Departamento de Control y Manejo de Residuos de Laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas.

CAPÍTULO III

3. Resultados y discusión

3.1 Configuración del sistema MSC y condiciones de análisis

Previo al desarrollo del método de análisis se verificó la longitud de onda de máxima absorción del compuesto, para lo cual se realizó un barrido desde 200 a 800 nm en un espectrofotómetro UV-Vis Cary 50 (Varian Inc.).

La absorción máxima se identificó para Asulam a 265 nm, esto se debe a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ de los dobles enlaces conjugados y los pares de electrones libres de los heteroátomos presentes en la molécula, como se observa en la Figura 7.

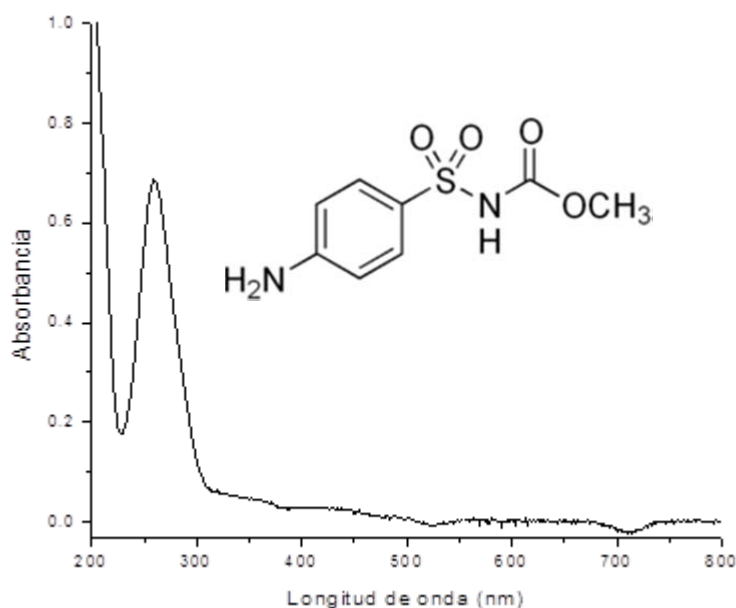


Figura 7. Espectro de absorción de Asulam correspondiente a 10 mg/L.

Una vez que se determinó la longitud de onda de máxima absorción para Asulam, esta se utilizó como λ de detección para realizar el estudio de los parámetros que influyen en la determinación de Asulam en el sistema de análisis en flujo MSC, de acuerdo a las consideraciones mencionadas en la metodología el sistema MSC fue ensamblado de la manera siguiente:

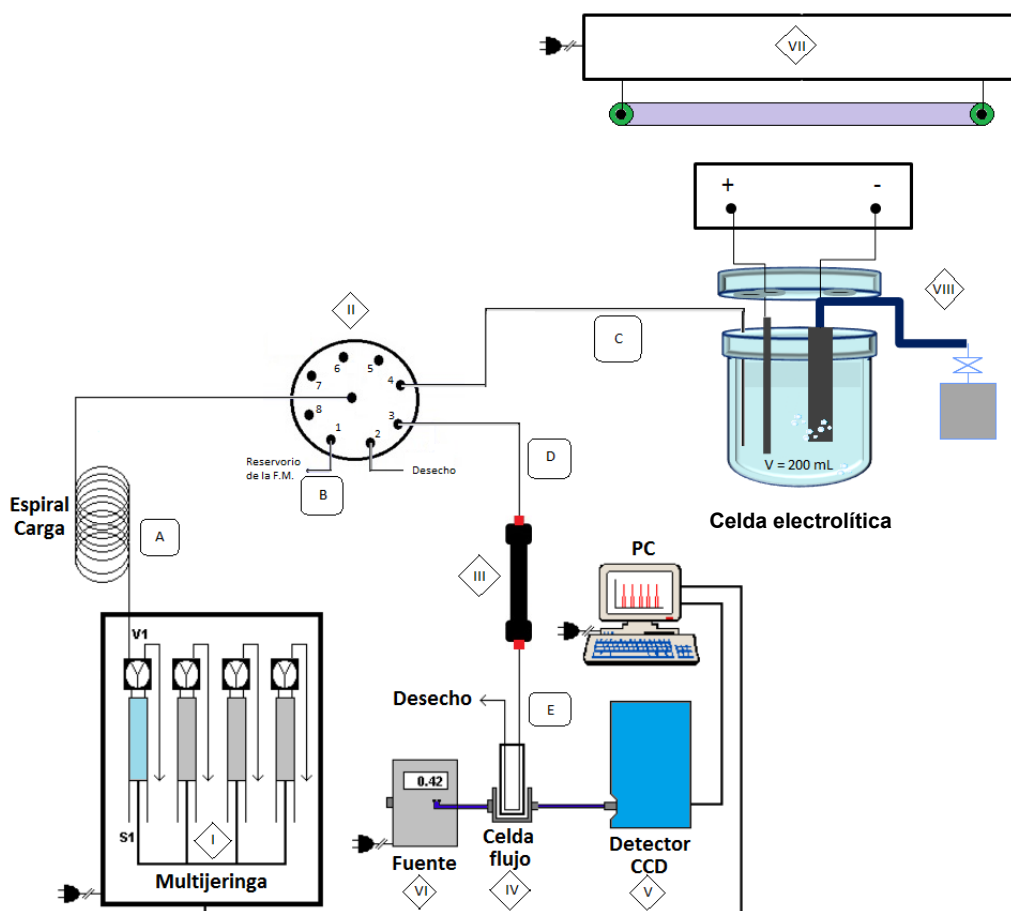


Figura 8. Configuración del sistema MSC acoplado a una celda electroquímica.

En las Tablas 9, 10 y 11 se enlistan los componentes del sistema, las características de las tuberías utilizadas y los componentes de la celda electroquímica:

Tabla 9. Características de las tuberías utilizadas.

Identificación	Longitud (cm)	Volumen (mL)	Origen	Destino
A	144	2.54	Módulo multijeringa	Válvula de selección
B	32.5	0.59	Reservorio de fase móvil	Válvula de selección
C	60	0.20	Reactor	Válvula de selección
D	22	0.07	Válvula de selección	Columna
E	25	0.08	Columna	Detector

Tabla 10. Componentes del sistema MSC/Reactor F.E.F.

Identificación	Componente	Identificación	Componente
I	Módulo multijeringa	V	Detector
II	Válvula de selección	VI	Fuente de emisión
III	Columna C18	VII	Fuente de radiación
IV	Celda en flujo	VIII	Reactor F.E.F.

Tabla 11. Componentes de la celda electroquímica.

Componente	Características
Ánodo	Diamante Dopado con Boro, 6.25 cm ²
Cátodo	Difusión de aire (tela de carbón), 1,4 cm ²
Fuente de poder	Minipa MPL - 1303
Fuente de aire	Elite 799 (1 psi)
Fuente de radiación	Lámpara Philips PAR38 (25 w)

Posterior al ensamblaje del sistema MSC, se evaluó el efecto de la fase móvil (F.M.) en la separación cromatográfica de Asulam por lo cual se estudiaron diferentes composiciones de F.M., se empleó como modificador orgánico al acetonitrilo (ACN) y como modificador de pH al ácido acético (A.A.), los cuales fueron mezclados en diferentes proporciones para observar su efecto en función del tiempo de retención (t_R) y en la señal del pico cromatográfico en función del área (w) del analito.

Para evaluar el efecto de la F.M. en el análisis cromatográfico de Asulam, se utilizó una disolución de trabajo de 10 mg/L del analito. En primera instancia se evaluó la cantidad de ACN variando de 0 a 2%, manteniendo constante la concentración de A.A. (0.15%). El efecto de ACN se observa en la Figura 9, donde se puede observar que cuando este no se encuentra en la F. M., el analito tiende a retenerse en mayor medida en la fase estacionaria, por lo cual el pico se ensancha tomando más tiempo para migrar, lo cual no es deseable, ya que pudiera eluir posteriormente con algún subproducto de reacción. Se observa como la fisonomía del pico mejora con el incremento de ACN haciendo que el t_R sea menor, el pico se vuelva más fino y simétrico, por lo cual utilizar ACN al 2% permite integrar el pico cromatográfico de manera adecuada y por lo tanto monitorizar a Asulam.

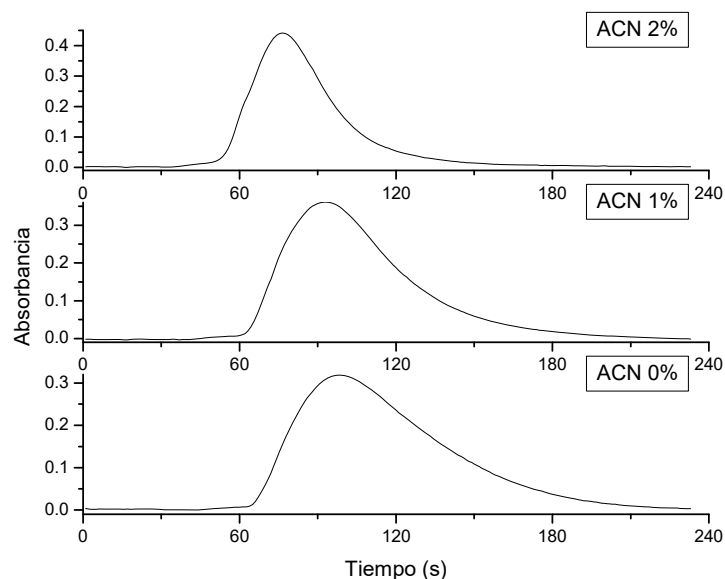


Figura 9. Evaluación del efecto de ACN en la F. M. para la elución de Asulam (10 mg/L) a un caudal de 0.8 mL/min con 0.1% de A.A.

Posteriormente a la evaluación del modificador orgánico en la F.M. se determinó el efecto del modificador de pH (A.A.) en la F. M.

Utilizando un diagrama de zona de predominio, se identificaron las diversas especies de Asulam que predominan a diferentes valores de pH.

En la literatura se describen cuatro especies de Asulam en función del pH, estas especies son: catiónica, la cual predomina a valores de pH menores a 2.0; aniónica, que predomina a pH superior a 3 y dos especies neutras, una especie sin ionizar y un zwitterión, la especie sin carga predomina a pH de 2.8, mientras que el zwitterion a este mismo valor de pH no es muy abundante (abundancia menor al 10%). Dichas especies así como su abundancia se presentan en la Figura 10.

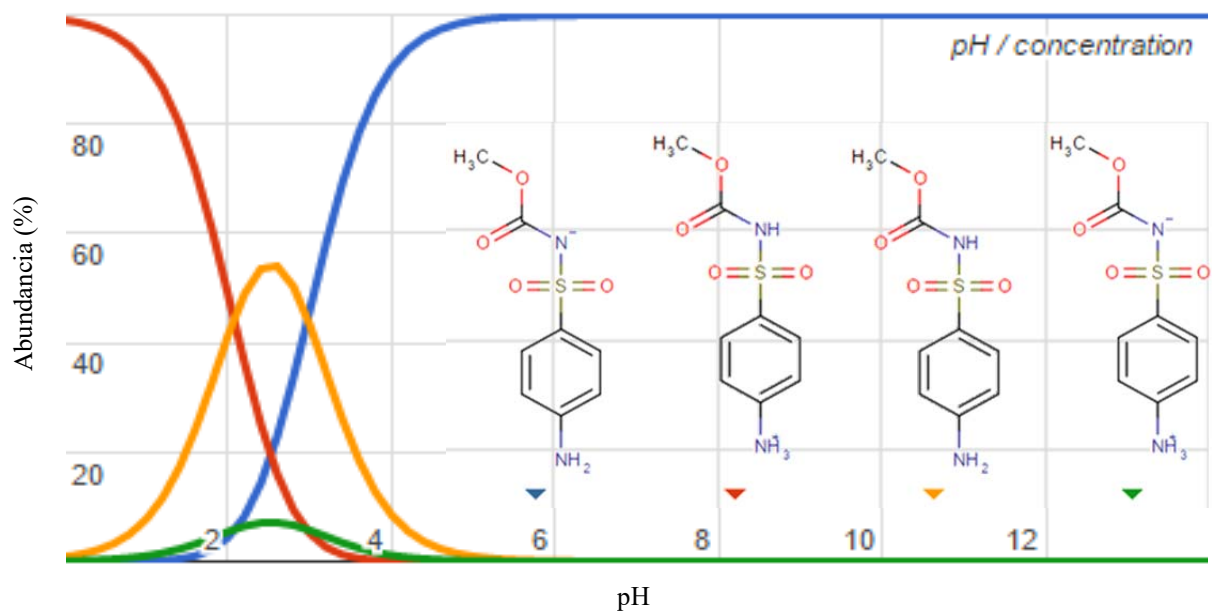


Figura 10. Diagrama de zona de predominio para Asulam.

Conociendo las especies en las que se puede presentar el Asulam dependiendo del pH, se decidió estudiar la concentración del modificador de pH (A.A.) utilizando concentraciones (% v/v) de 0.05, 0.10 y 0.15. Utilizando la concentración de 0.05% se observa una mayor respuesta por parte del analito, esto se debe a que el valor de pH bajo esta concentración de A. A. es de 2.8, y a este valor de pH la especie predominante es la especie neutra, por lo tanto el Asulam tiene un par de electrones libre adicional con respecto a las especies aniónica y catiónica, en consecuencia presenta mayor señal tanto de área como de altura, el efecto del A.A. en la F.M. se observa en la Figura 11.

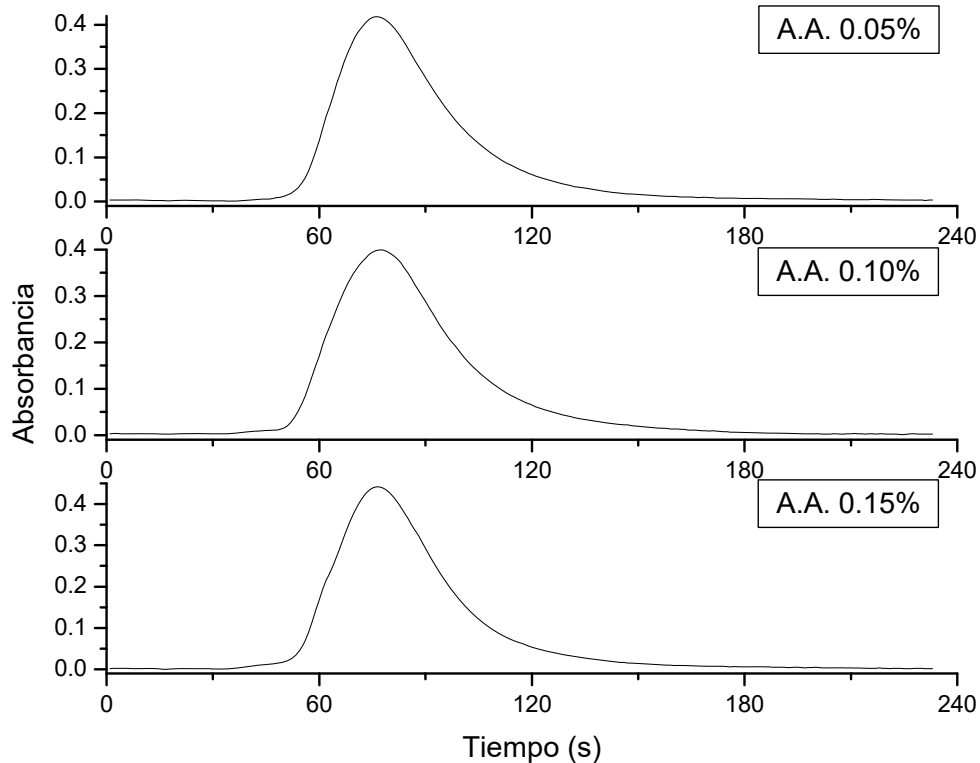


Figura 11. Evaluación del efecto de A.A. en la F.M. en la elución de Asulam (10 mg/L), ACN a 2%, caudal a 0.8 mL/min.

Una vez analizado el efecto de cada componente de la F.M. se decidió utilizar ACN:A.A. al 0.10%v (2:98) con un caudal de 0.8 mL/min. Se eligió trabajar a este caudal debido a que el uso de un caudal elevado conllevaría sobrepresión en el sistema MSC lo cual no es deseable; en la literatura se indica el rango de 0.8 a 1.5 mL/min como rango ideal de trabajo [34].

Una vez seleccionada la composición adecuada para la F.M. se procedió a implementar el método analítico.

Se comenzó construyendo la curva de calibración (Tabla 8 y Figura 12), se preparó un stock de 100 mg/L de Asulam (Fluka, pureza de 96.4%) en agua grado

MiliQ, a partir de esta disolución se prepararon los puntos de la curva de calibración en matraces volumétricos de 10 mL y se analizó utilizando el sistema MSC bajo las condiciones propuestas. La ecuación de la recta y el valor de la correlación lineal se calcularon a partir de ocho estándares analizados para la construcción de la curva de calibración (Figura 12).

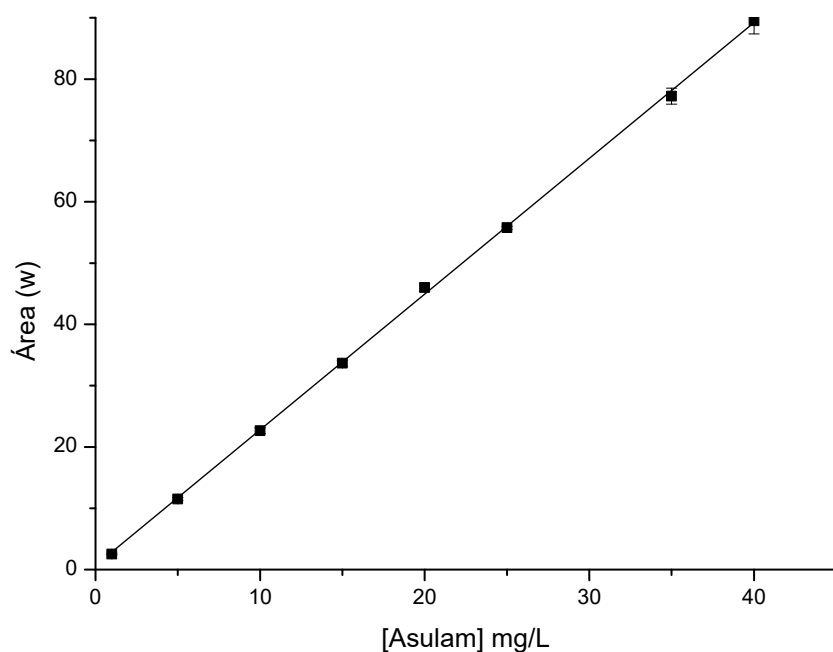


Figura 12. Representación gráfica de la curva de calibración de Asulam en el rango de 1 a 40 mg/L.

En la Tabla 9 se muestran los parámetros analíticos calculados para el método de cuantificación de Asulam.

Dichos parámetros se calcularon de la siguiente manera:

La ecuación de la recta está dada por la siguiente ecuación (12):

$$y = m [x] + b \quad (12)$$

Donde:

y = Variable independiente (en este caso, señal registrada en el cromatograma dada por w)

m = Pendiente de la recta

x = Variable dependiente (en este caso, concentración de Asulam dada en mg/L)

b = Ordenada al origen

r = El coeficiente de correlación de Pearson

La desviación estándar relativa (%DSR) es descrita por la ecuación siguiente:

$$\%DSR = \frac{D.S.}{\bar{x}} \times 100 \quad (13)$$

Donde:

D.S. = Desviación estándar

\bar{x} = Promedio de las lecturas

La desviación estándar relativa es una medida estadística que describe la propagación de los datos con respecto a la media.

La desviación estándar (D.S.) es la raíz cuadrada de la varianza. Es decir, la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de las puntuaciones de desviación. La

D. S. está dada por la ecuación siguiente (13):

$$D.S. = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (14)$$

El porcentaje de error (%E) es la desviación del valor experimental con respecto al valor verdadero, el cual es descrito por la ecuación 14:

$$\%E = \frac{(100)(t)(Sm)}{\bar{x}} \quad (15)$$

Donde:

t = Valor t de *student* (95%)

Sm = Desviación típica de la media ($Sm = \frac{D.S.}{\sqrt{n}}$)

\bar{x} = Promedio de las lecturas

Los límites de detección y cuantificación (LOD y LOQ, respectivamente) indican la cantidad mínima de analito que puede ser diferenciada del ruido y cuantificada con precisión. Dichos límites se calcularon de acuerdo a las siguientes ecuaciones (15 y 16):

$$L.O.D. = \frac{3 D.S.}{m} \quad (16)$$

$$L.O.Q. = \frac{10 D.S.}{m} \quad (17)$$

Donde:

D.S. = Desviación estándar de al menos 10 blancos reactivos.

m = Pendiente de la ecuación de la recta de calibración.

Tabla 12. Parámetros calculados para la cuantificación de Asulam.

Parámetros Analíticos		
Ecuación de la recta	$w = 2.2151 \pm 0.0519 [x] + 0.5556 \pm 0.0127$	
Coeficiente de correlación	0.9996	
%DSR^a	1 mg/L	3.49%
	25 mg/L	0.43%
%E^a	1 mg/L	2.71
	25 mg/L	0.36%
LOD^b	0.13 mg/L	
LOQ^b	0.43 mg/L	
^a n = 6 y $\alpha = 0.05$		^b n = 7

3.2 Optimización del método E.F.

Con la finalidad de dar cumplimiento al objetivo principal, fue necesario llevar a cabo una optimización del proceso de degradación, para esto se aplicó un CCD.

En la Tabla 13 se presentan las pruebas realizadas, junto a las variables evaluadas ($x_1 = i$, $x_2 = [\text{Fe}^{2+}]$, $x_3 = [\text{Na}_2\text{SO}_4]$) y su respuesta (porcentaje de degradación a 180 min de reacción):

Tabla 13. Matriz y resultados del diseño experimental.

Experimento	x_1	x_2	x_3	Respuesta
1	0.10	0.10	0.05	82.70
2	0.25	0.10	0.05	94.65
3	0.10	0.30	0.05	89.85
4	0.25	0.30	0.05	93.30
5	0.10	0.10	0.10	89.38
6	0.25	0.10	0.10	95.55
7	0.10	0.30	0.10	92.98
8	0.25	0.30	0.10	95.34
9	0.05	0.20	0.08	84.74
10	0.30	0.20	0.08	96.06
11	0.17	0.03	0.08	95.06
12	0.17	0.37	0.08	98.53
13	0.17	0.20	0.03	88.52
14	0.17	0.20	0.12	91.36
15	0.17	0.20	0.08	89.94
16	0.17	0.20	0.08	93.01
17	0.17	0.20	0.08	92.79

Una vez realizadas las pruebas indicadas por el diseño experimental, se realizó el análisis de los datos utilizando el software Design Expert 7.0.0 (Stat-Ease Inc.). A partir del análisis de datos se determinó qué tipo de modelo es mejor para desarrollar la ecuación que describa adecuadamente el proceso.

Tabla 14. Suma secuencial de cuadrados (SCI).

Fuente	Suma de cuadrados (S.C.)	Grados de libertad (g.l.)	Cuadrados medios (C.M.)	Valor F
Media vs Total	1.438 E+005	1	1.438 E+005	
Lineal vs Media	174.21	3	58.07	7.80
2FI vs Lineal	25.57	3	8.52	1.20
Cuadrático vs 2FI	58.74	3	19.58	10.97
Cúbico vs Cuadrático	5.12	4	1.28	0.52
Residual	7.37	3	2.46	
Total	1.441E+005	17	8477.34	

La suma de cuadrados de tipo I (Tabla 14) indica que el mejor modelo que puede describir el comportamiento del proceso E.F. es uno de segundo orden (cuadrático) por lo que se procede a realizar el ANOVA correspondiente (Tabla 15).

Tabla 15. Análisis de varianza del modelo cuadrático.

Fuente	S.C.	g.l.	C.M.	Valor F	p > F	
Modelo	258.51	9	28.72	16.09	0.0007	Significativo
x_1	135.19	1	135.19	75.75	<0.0001	
x_2	16.53	1	16.53	9.26	0.0188	
x_3	22.49	1	22.49	12.60	0.0093	
x_1x_2	18.94	1	18.94	10.61	0.0139	
x_1x_3	5.90	1	5.90	3.31	0.1119	
x_2x_3	0.73	1	0.73	0.41	0.5439	
x_1^2	5.33	1	5.33	2.99	0.1275	
x_2^2	27.90	1	27.90	15.63	0.0055	
x_3^2	8.15	1	8.15	4.57	0.0699	
Residual	12.49	7	1.78			
Falta de	6.63	5	1.33	0.45	0.7950	No

ajuste						significativo
Error puro	5.87	2	2.93			
Correlación Total	271.01	16				

Así mismo se obtiene la ecuación de regresión polinomial de segundo orden junto con sus coeficientes de regresión, de varianza y su desviación estándar (Tabla 16).

Tabla 16. Ecuación de segundo orden y estadísticos correspondientes.

D.S.	1.34	R²	0.9539
Media	91.99	R² Ajustada	0.8946
C.V.	1.45	R² Predicha	0.7499
Residual predicha de la S.C.	67.77	Precisión adecuada	14.145
$y = 58.4616 + (160.12588 * x_1) + (-6.98541 * x_2) + (359.6725 * x_3) + (-205.16667 * x_1 * x_2) + (-458 * x_1 * x_3) + (-120.5 * x_2 * x_3) + (-122.26463 * x_1^2) + (157.32369 * x_2^2) + (-1360.59455 * x_3^2)$			

Una vez obtenida la ecuación de segundo orden correspondiente, se procedió a obtener las condiciones bajo las cuales se obtendrían una respuesta óptima, esto se logró gracias al software Design Expert. Para determinar las condiciones óptimas, se recurrió al uso de la ecuación de segundo orden, la cual describe el comportamiento del proceso E. F. y al uso del gráfico de superficie de respuesta, este gráfico representa visualmente la ecuación de segundo orden.

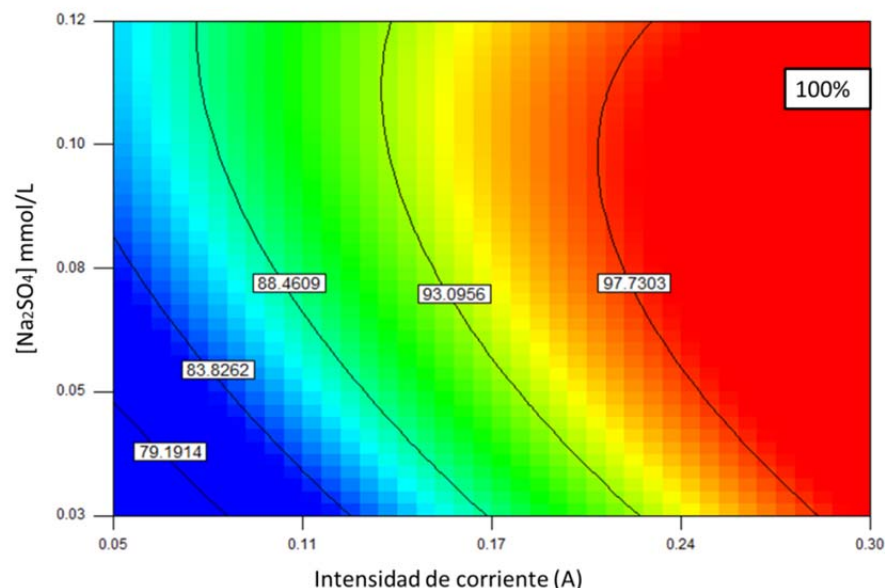


Figura 13. Gráfico de superficie de respuesta ($[\text{Fe}^{2+}] = 0.03 \text{ mmol/L}$).

Las condiciones óptimas son las siguientes: $i = 0.30 \text{ A}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.03 \text{ mmol/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.11 \text{ mol/L}$.

Previo a la aplicación del método F.E.F. se cuantificó la cantidad de H_2O_2 que se produce en la celda y también se verificó el efecto de cada proceso involucrado, por lo cual se realizaron las pruebas control correspondientes para evaluar el aporte tanto a la degradación y a la mineralización de Asulam bajo las condiciones obtenidas del diseño de experimentos.

3.2.1 Producción de H_2O_2

Utilizando las condiciones óptimas de reacción correspondientes a intensidad de corriente y concentración de electrolito soporte, se cuantificó la cantidad de H_2O_2 generado en el cátodo ya que en base a esta concentración se realizarían algunas pruebas control (Fenton y F.F.).

Se construyó la curva de calibración partiendo de una disolución concentrada de H_2O_2 (30%, v/v), dicha curva constaba de siete puntos y se realizó por triplicado.

En la Tabla 16 se muestran los estándares utilizados para la realización de la curva de calibración, en la Figura 13 se muestra la señal de cada punto de la curva graficado junto a la ecuación y el valor de r , finalmente en la Figura 14 se observa la generación de H_2O_2 durante el intervalo en el cual se aplicaran los procesos:

Tabla 17. Estándares empleados para la curva de calibrado de H_2O_2 .

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	Absorbancia
3.01	0.11
6.01	0.1769
9.01	0.2749
15.03	0.3817
20.03	0.5238
29.99	0.695
39.71	0.9616

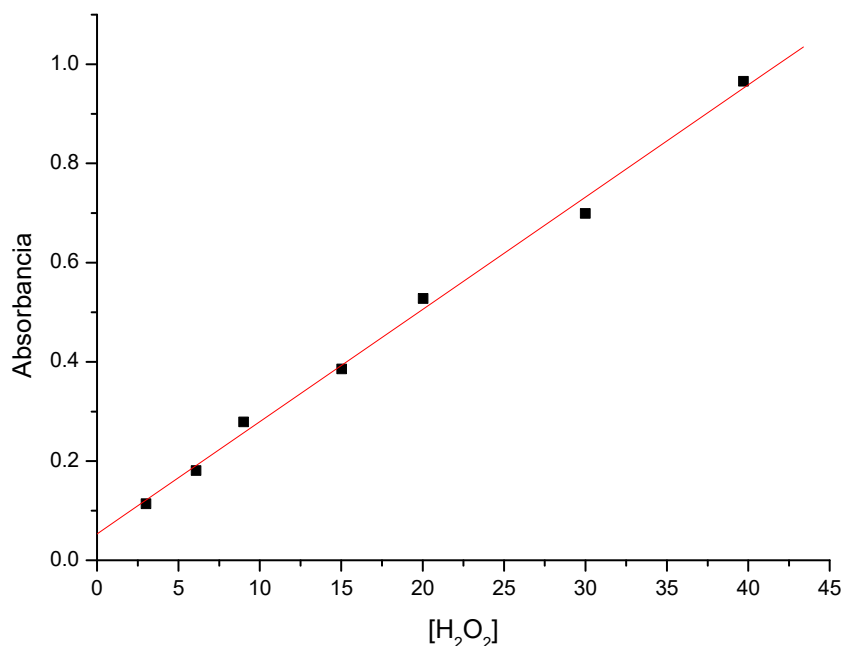


Figura 14. Representación gráfica de la curva de calibración para H_2O_2 .

Tabla 18. Parámetros analíticos calculados para la cuantificación de H₂O₂.

Parámetros Analíticos		
Ecuación de la recta	$y = 0.02316 \pm 5.77\text{E-}05 [x] + 0.03506 \pm 0.00534$	
Coefficiente de correlación (r)	0.9943	
%DSR ^a	3.01 mmol/L	0.58
	20.03 mmol/L	0.11
%E ^a	3.01 mmol/L	0.80
	20.03 mmol/L	0.15
LOD ^b	0.04 mmol/L	
LOQ ^b	0.16 mmol/L	
^a n = 6 y $\alpha = 0.05$		^b n = 3

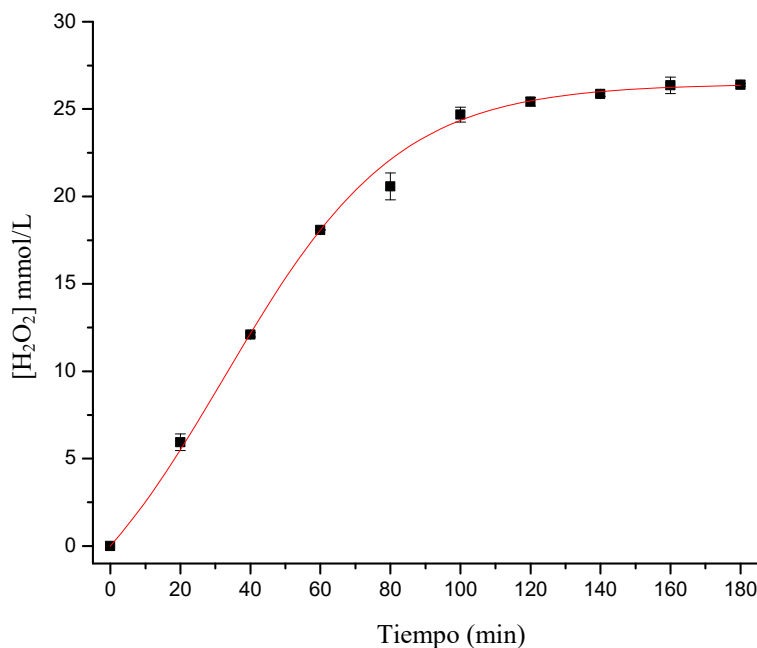


Figura 15. Evolución en la electrogeneración de H₂O₂.

$i = 0.30$ A y $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.11$ mol/L, ajustada a pH 3 con H₂SO₄.

A medida que la reacción avanza, la cantidad de H₂O₂ en la celda aumenta. Tras 3 h de reacción, se alcanzó una concentración de 26.40 ± 0.07 mg/L de H₂O₂. Se observa que tras 120 min de reacción la cantidad de H₂O₂ acumulada permanece prácticamente constante, esto se debe a que los procesos de generación y

descomposición de H_2O_2 se llevan a cabo a la misma velocidad [35]. El factor principal que influye en la descomposición de esta especie, es la temperatura, ya que el H_2O_2 es termodinámicamente inestable [36] y a medida que la temperatura de la celda se eleva, este tiende a descomponerse dando lugar a agua y oxígeno, de acuerdo a la ecuación 18, adicionalmente el H_2O_2 generado puede ser reducido a agua en el cátodo según la ecuación 19 [37]:



3.2.2 Pruebas control

Durante estas pruebas, se verificó el aporte individual de cada proceso involucrado (Fotólisis, O. A., Fenton, O. A./Fotólisis, F.F. y E.F.).

Para la fotólisis de Asulam se decidió utilizar una lámpara Philips PAR38, debido a que emite en la región UVA (310 a 400 nm) con una intensidad promedio de 13 W/m^2 . En la Figura 16 se presenta el espectro de emisión de dicha lámpara.

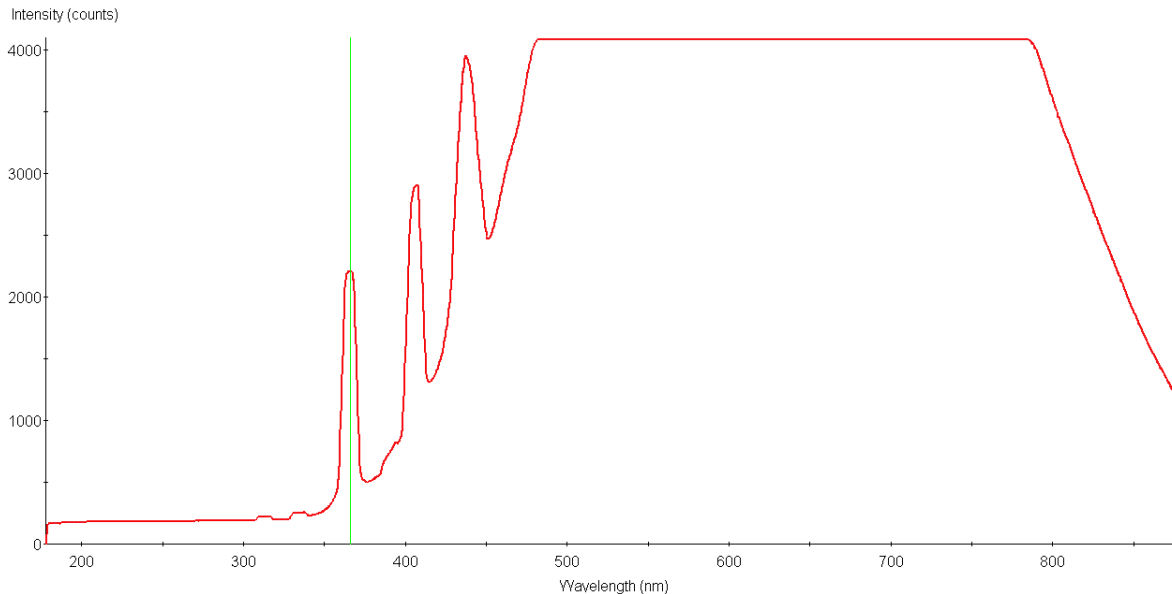


Figura 16. Espectro de emisión de la lámpara Philips PAR38.

A continuación se realizaron las pruebas control, la finalidad de realizar dichas pruebas es verificar el aporte tanto a la degradación como a la mineralización de cada proceso implicado en la reacción F.E.F. Todas las pruebas control se realizaron en un volumen de 200 mL con una concentración inicial de Asulam de 10 mg/L. Las pruebas fotoquímicas fueron realizadas bajo la influencia de una lámpara UV. En los procesos electroquímicos, se usó un ánodo de DDB, un cátodo de difusión de aire, aplicándose intensidad de corriente de 0.3 A y se utilizó Na_2SO_4 como electrolito soporte en concentración de 0.11 mol/L. Finalmente para las pruebas relacionadas al proceso Fenton se adicionó Fe^{2+} en concentración de 0.03 mmol/L y H_2O_2 en concentración de 26 mmol/L. Cabe destacar que en el proceso E. F. no fue necesaria la adición de H_2O_2 debido a que este se generó

continuamente en el cátodo. Se evaluaron seis procesos; fotólisis, oxidación anódica (O.A.), Fenton, foto Fenton (F.F.), O.A./Fotólisis y electro Fenton (E.F.).

La fotólisis por sí sola degradó 5% de la concentración de Asulam, y no se observó efecto sobre la concentración de COT en 180 min de reacción, esto es debido a que los fotones emitidos por la lámpara no poseen la energía suficiente para disociar la mayoría de los enlaces presentes en la molécula de Asulam.

En el caso de los procesos individuales, el primer proceso electroquímico involucrado es la O.A., la cual degradó el 55% de este compuesto y mineralizó un 48% de la carga de COT, esto es debido a que los procesos de oxidación solamente se llevan a cabo en la superficie del ánodo, por lo cual la molécula de contaminante sufre una serie de procesos como son; transporte de la molécula desde la disolución a la superficie del ánodo, adsorción de la molécula en la superficie del ánodo, reacción ya sea por transferencia de electrones en el ánodo o con especies reactivas adsorbidas en la superficie de este y desorción de los productos generados [38]. Otro de los procesos involucrados es la reacción de Fenton, dicha reacción se lleva a cabo en la totalidad de la disolución, a diferencia de la O.A., donde los procesos de oxidación se llevan única y exclusivamente en la superficie del ánodo, por lo cual, la principal ventaja de la aplicación del proceso Fenton con respecto a la O.A. es la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ en la totalidad de la disolución. De esta manera el proceso Fenton degradó y mineralizó 59 y 54%, respectivamente tras 180 min de reacción.

El acoplamiento de PAOs presenta ventajas sobre el uso individual de estos procesos como: mineralización más rápida, menor tiempo de reacción que se traduce en menores costos de operación y en el caso de procesos electroquímicos

mayor eficiencia de corriente de mineralización. Eficiencia de corriente se define como: relación entre la carga total utilizada en la formación del producto y la carga total aplicada a la celda. En primera instancia se tiene la aplicación de un proceso electroquímico bajo la influencia de una lámpara, (O.A./Fotólisis). La finalidad de acoplar dichos procesos es incrementar la eficiencia de mineralización con respecto a la fotólisis y O.A. individualmente. Dicho proceso acoplado, degradó y mineralizó 86 y 61%, respectivamente. En contraste con la O.A., en este proceso se obtiene mayor degradación y mineralización, lo cual puede ser atribuido a que la lámpara promueve la generación de especies oxidantes adicionales a los $\bullet\text{OH}$, en este caso se da la formación del ácido peroxomonosulfúrico (H_2SO_5), dicha especie tiene un potencial de oxidación de 2.51 V en comparación con el electrodo estándar de hidrógeno. Estudios realizados por los grupos de investigación de Serrano [39] y Wu [40], indican que la descomposición del H_2O_2 (en este caso, generado en el cátodo de difusión de aire) en presencia de H_2SO_4 , da lugar a la formación de H_2SO_5 de acuerdo a las reacciones siguientes (ecuaciones 20 y 21):



Por otra parte la aplicación del proceso Fenton bajo la influencia de una fuente de radiación adecuada (UVA proveniente del sol o de una lámpara) da lugar al proceso F.F.; la principal ventaja de este proceso es la fotólisis de los complejos

de Fe^{3+} con ácidos orgánicos de cadena corta y OH^- , obteniendo de esta manera una degradación de 97% y una mineralización de 80%.

Finalmente, se evaluó el proceso E.F.; la ventaja de este proceso radica en la generación continua de H_2O_2 y la reducción constante del Fe^{3+} . De esta manera se obtiene degradación del 97% y mineralización de 91%.

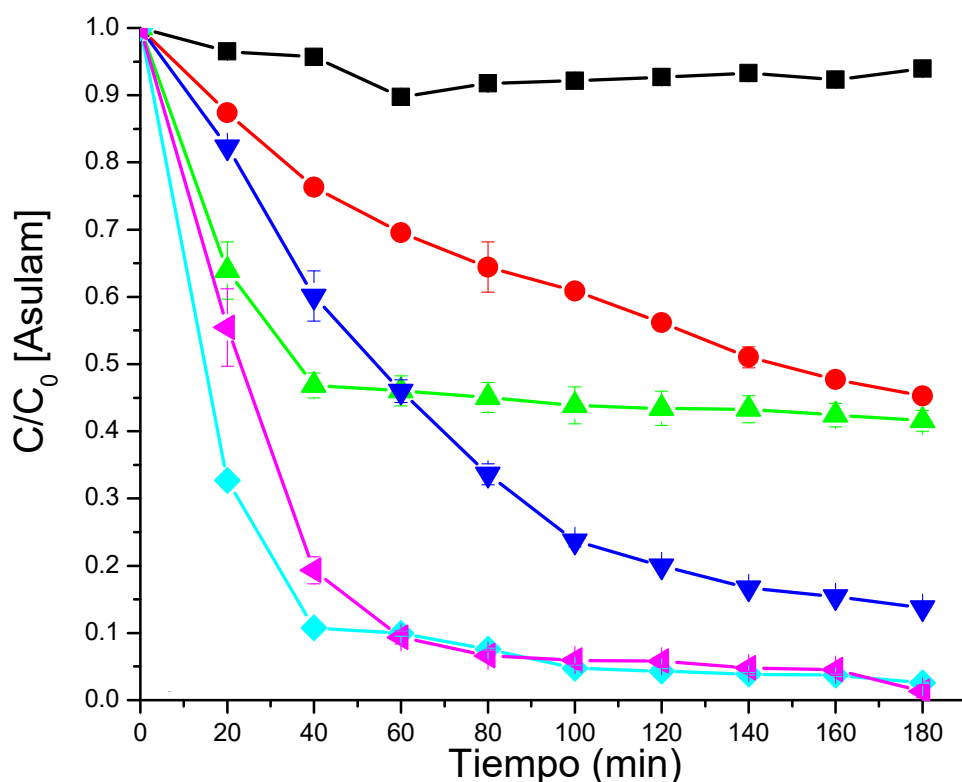


Figura 17. Aplicación de las pruebas control para la degradación de 10 mg/L de Asulam. Fotólisis (■), O.A. (●), Fenton (▲), O.A. /Fotólisis (▼), F.F. (◆) y E.F. (◀). $[\text{Fe}^{2+}] = 0.03 \text{ mmol/L}$, $i = 0.30 \text{ A}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.11 \text{ mol/L}$, celda de un compartimento de 200 mL (DDB/Difusión de aire).

En la Figura 17 se observan las cinéticas de degradación de los diversos procesos implicados en la degradación de Asulam. Cabe destacar que en todos los procesos, a excepción de los procesos Fenton y F.F., se lleva a cabo una degradación gradual a lo largo del tiempo de reacción. Para el caso de estos

procesos existe un reactivo limitante, el H_2O_2 [41], por lo cual después de 40 min (para el caso de Fenton) la reacción se detiene alcanzando una degradación parcial; mientras que para el proceso F.F., tras 40 min de reacción, la degradación se vuelve más lenta, esto debido a que los procesos fotoquímicos (ecuaciones 8 y 9) se siguen llevando a cabo.

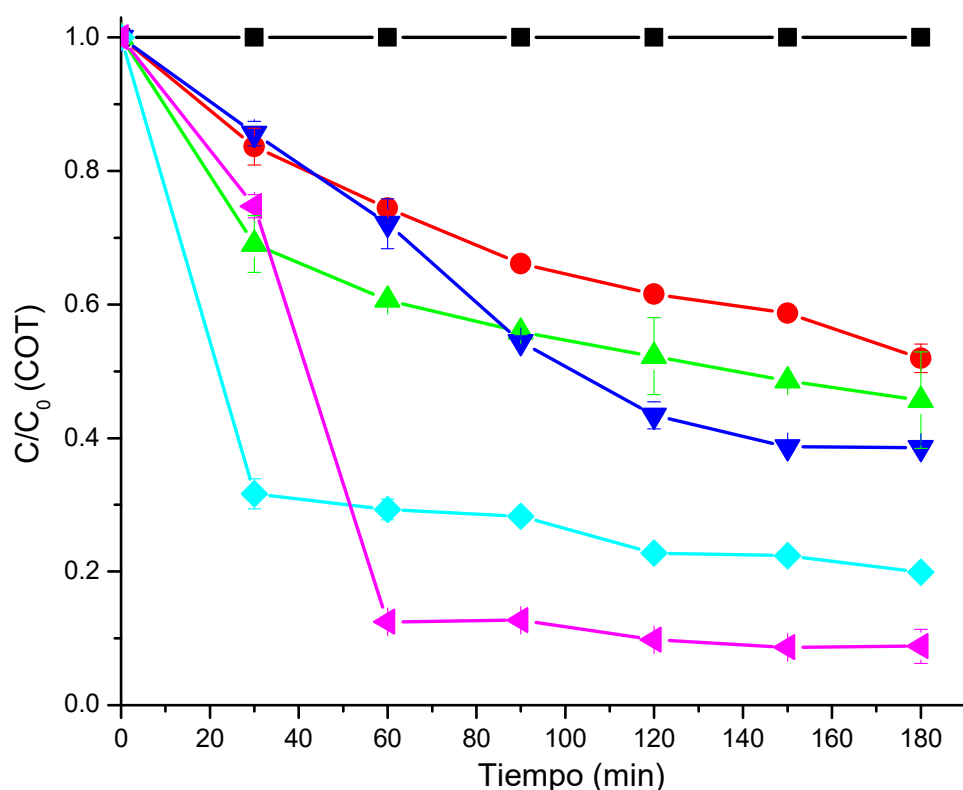


Figura 18. Aplicación de las pruebas control para la mineralización de 10 mg/L de Asulam. Fotólisis (■), O.A. (●), Fenton (▲), O.A./Fotólisis (▼), F.F. (◆) y E.F. (◄). $[\text{Fe}^{2+}] = 0.03 \text{ mmol/L}$, $i = 0.30 \text{ A}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.11 \text{ mol/L}$, celda de un compartimento de 200 mL (DDB/Difusión de aire).

En la Figura 18 se presentan las cinéticas correspondientes a los diferentes procesos para el caso de la eliminación del COT.

Una vez evaluadas las pruebas control se procedió a aplicar tanto el proceso

F. E. F. así como el proceso F. E. F. S.

3.3 Aplicación de los procesos F.E.F. y F.E.F.S.

La aplicación del proceso F.E.F. es limitado por el consumo energético necesario para la irradiación artificial de la disolución de trabajo con energía UVA, por lo cual como alternativa al uso de una lámpara, se irradió la disolución de trabajo con radiación solar natural, algunos autores indican como principal ventaja la mejora en la eficiencia de mineralización, esto es debido principalmente a que la radiación solar posee mayor intensidad que la radiación emitida por una lámpara (la radiación solar tuvo una intensidad de 25 w/m^2 en promedio durante los meses de Junio a Agosto de 2015 en la ciudad de Monterrey) además, es una fuente de energía que no genera contaminación al ambiente, por lo cual es una fuente de energía sustentable [42].

La incidencia de fotones provenientes tanto de la lámpara como del sol, juegan un papel importante en el proceso de mineralización, ya que logra la disociación de los complejos formados entre la especies de Fe^{3+} y los productos finales de la degradación, así como los complejos de Fe^{3+} y OH^- [19], dichos procesos fotolíticos se describen en las ecuaciones 8 y 9 mencionadas anteriormente.

El proceso F.E.F. fue aplicado bajo la influencia de una lámpara UV. Mientras que el proceso F.E.F.S. se realizó bajo la influencia de la radiación solar. Para determinar la intensidad de la radiación solar se utilizó un radiómetro Delta OHM HD2302.0.

Las pruebas F.E.F. y F.E.F.S. fueron realizadas bajo las siguientes condiciones: concentración inicial de Asulam 10 mg/L , carga inicial de Fe^{2+} 0.03 mmol/L , ánodo con área geométrica de 6.25 cm^2 , cátodo con área de 1.4 cm^2 , concentración de

Na_2SO_4 , 0.11 mol/L e intensidad de corriente de 0.30 A, una bomba de aire (ELITE 799) que suministraba aire a una presión constante de 1 psi y como fuente de radiación una lámpara Philips PAR38 (F.E.F.) y radiación solar (F.E.F.S.).

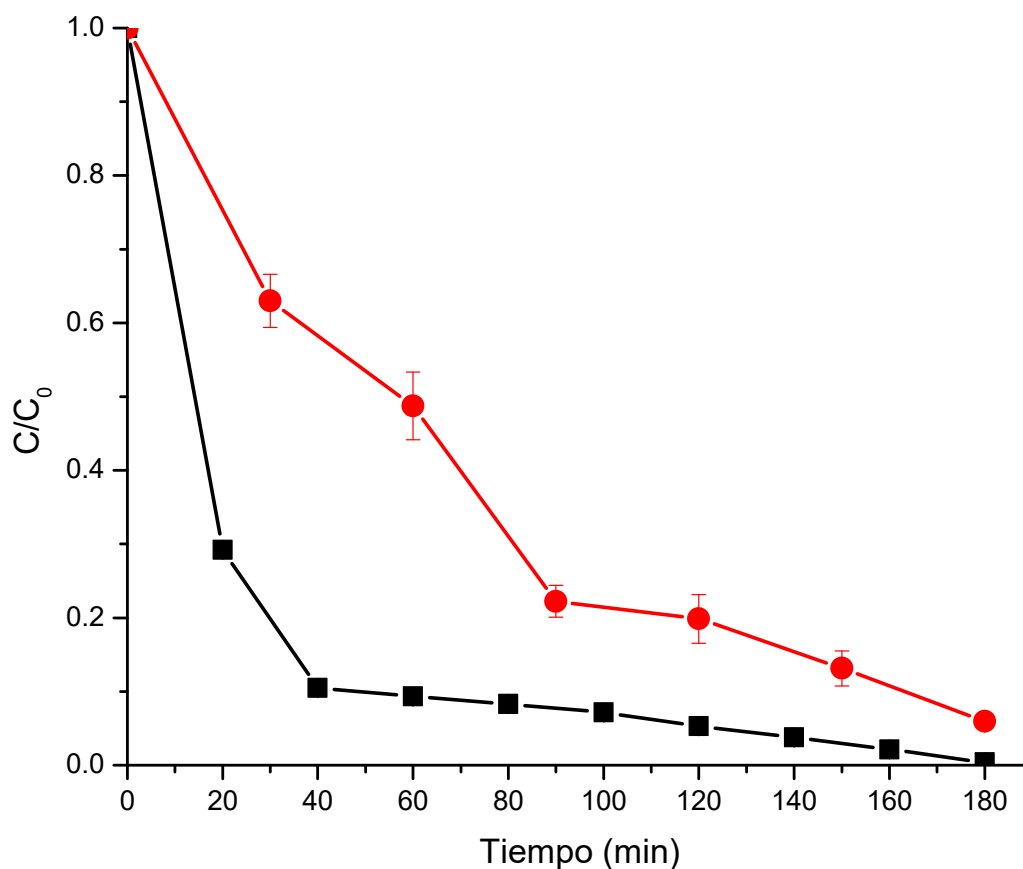


Figura 19. Aplicación del proceso F.E.F. para la degradación y mineralización de 10 mg/L de Asulam (■), COT (●). $[\text{Fe}^{2+}] = 0.03 \text{ mmol/L}$, $i = 0.30 \text{ A}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.11 \text{ mol/L}$, celda electrolítica de un compartimento con volumen de 200 mL (DDB/Difusión de aire).

En la Figura 19 se observa que el proceso F.E.F. degrada totalmente al Asulam tras 180 min de reacción y mineraliza el 94% de la carga de COT.

Para el último de los procesos evaluados F.E.F.S., en la Figura 20 se observa una disminución rápida tanto en la cantidad de COT como en la concentración de Asulam. Se obtiene una degradación total de Asulam tras 160 min de reacción y una remoción de COT de 98% tras 180 min de reacción, esto se debe a que la radiación solar favoreció en mayor medida los procesos fotoquímicos descritos en las ecuaciones 8 y 9. Algunos autores consideran a estos porcentajes como mineralización completa [43].

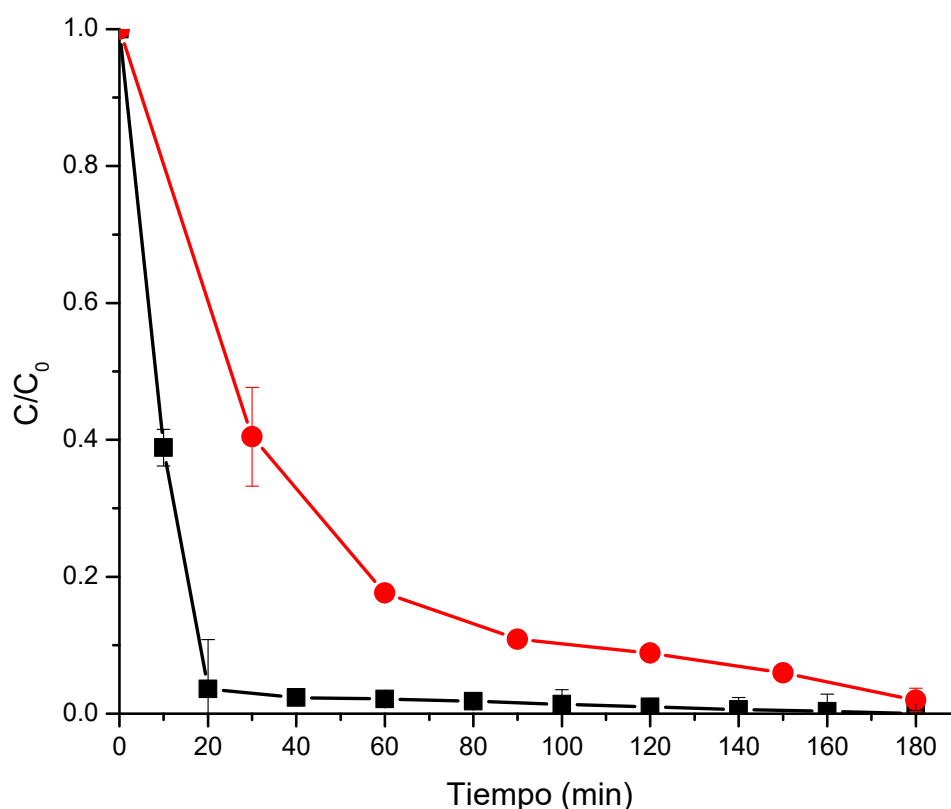


Figura 20. Aplicación del proceso F.E.F.S. para la degradación y mineralización de 10 mg/L de Asulam (■), [COT] (●). $[Fe^{2+}] = 0.03$ mmol/L, $i = 0.30$ A, $[Na_2SO_4] = 0.11$ mol/L, celda electrolítica de un compartimento con volumen de 200 mL (DDB/Difusión de aire)

Se calcularon eficiencias de corriente de mineralización (MCE) para los procesos F.E.F. y F.E.F.S.

La MCE se calculó utilizando la siguiente ecuación (21):

$$MCE = \frac{nFV_s\Delta COT_{exp}}{4.32 \times 10^7 mIt} \times 100 \quad (22)$$

Donde:

n = Número de electrones consumidos por molécula mineralizada

F = Constante de Faraday (96487 C/mol)

V_s = Volumen de la solución (0.2 L)

ΔCOT_{exp} = Disminución del carbón orgánico total a lo largo de la reacción (mg/L)

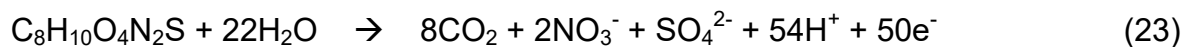
4.32×10^7 = Factor de homogenización (3600s/h x 12000 mg/mol de carbono)

m = Número total de carbonos (8 para Asulam)

I = Intensidad de corriente aplicada (0.1 A)

t = Tiempo de reacción.

En este caso se consumen 50 electrones para mineralizar una molécula de Asulam, de acuerdo a la ecuación 23:



En la Figura 21 se presenta el comportamiento de la eficiencia de mineralización calculada para los procesos F.E.F. y F.E.F.S. Se observa que la mayor eficiencia se presenta con el proceso de F.E.F.S. alcanzando 27% en los primeros 30 min de reacción, posteriormente disminuye y se mantiene hasta un valor final de 5% después de 180 min de reacción, en el caso del proceso F.E.F., se observa una eficiencia máxima de 23% en 30 min y un valor final de 3%. En ambos procesos se observa una tendencia a disminuir, esto se debe a que a lo largo de la reacción el cambio en el COT residual es menor y como es directamente proporcional al % MCE al disminuir el Δ COT disminuye la eficiencia.

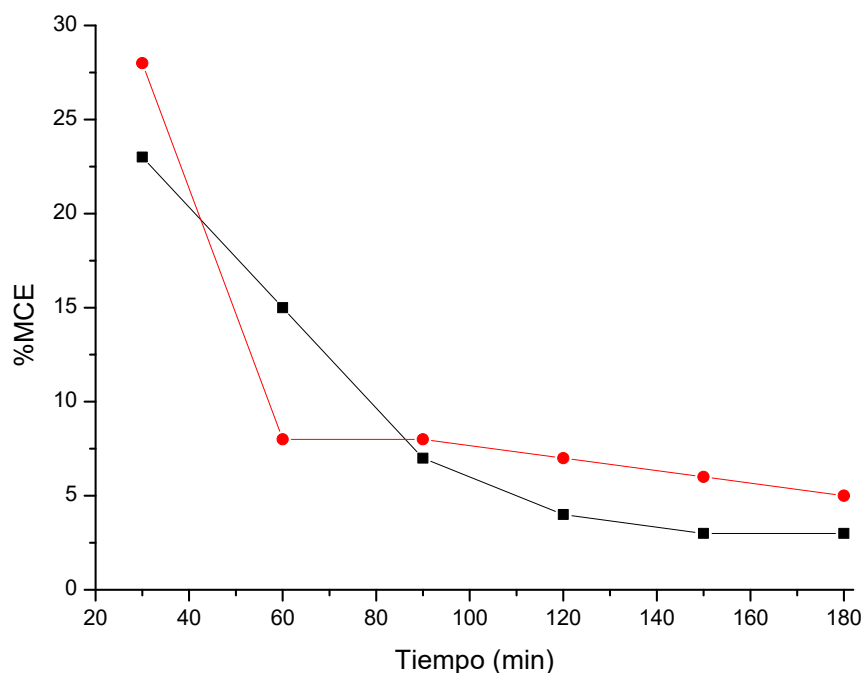


Figura 21. % MCE para los procesos F.E.F. (■) y F.E.F.S. (●).

$[\text{Fe}^{2+}] = 0.03 \text{ mmol/L}$, $i = 0.30 \text{ A}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.11 \text{ mol/L}$, celda electrolítica de un compartimento con volume de 200 mL (DDB/Difusión de aire).

3.4 Identificación de subproductos

Una vez determinado el grado de degradación y mineralización de Asulam alcanzado por los procesos F.E.F. y F.E.F.S., se identificaron y cuantificaron algunos intermediarios y subproductos de degradación utilizando cromatografía de intercambio aniónico.

Para identificar qué especies orgánicas se pudieran haber formado durante el proceso de degradación, se analizaron mediante C.I.I., una serie de estándares de ácidos orgánicos, entre los cuales se encontraban: sulfanílico, oxámico y acético, en concentraciones respectivas de 10, 10 y 50 mg/L.

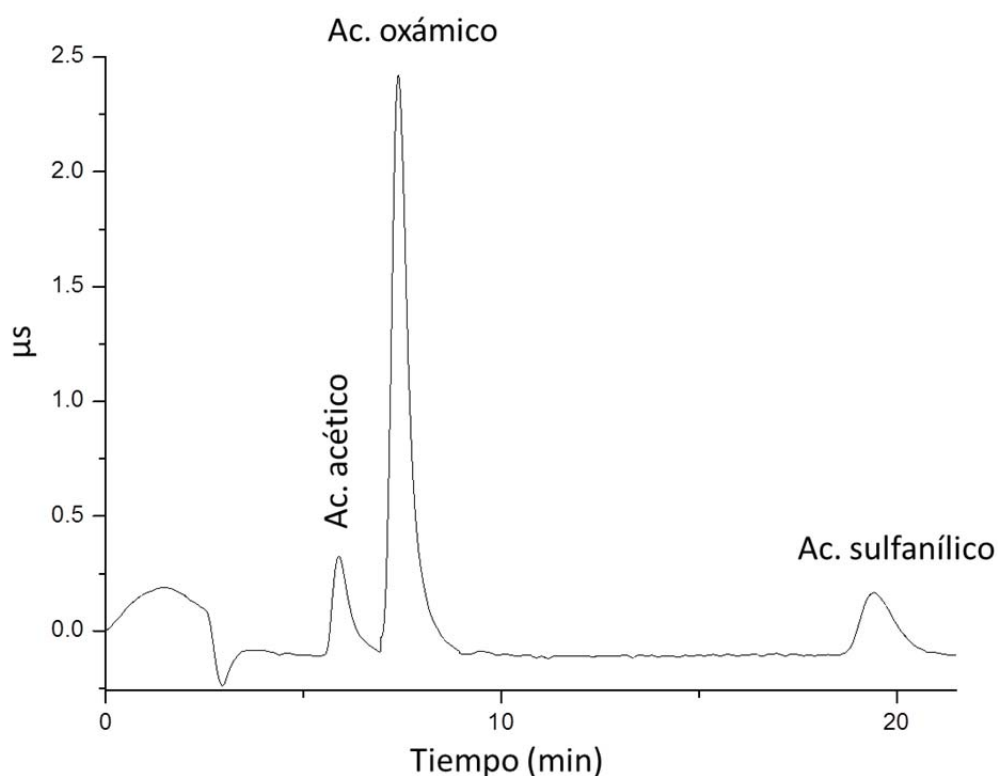


Figura 22. Cromatograma de los ácidos oxámico (10 mg/L), sulfanílico (10 mg/L) y acético (50 mg/L).

Para identificar aniones inorgánicos se analizó un estándar DIONEX de siete aniones compuesto por: cloruro, nitrato, sulfato, nitrito, fosfato, fluoruro y bromuro.

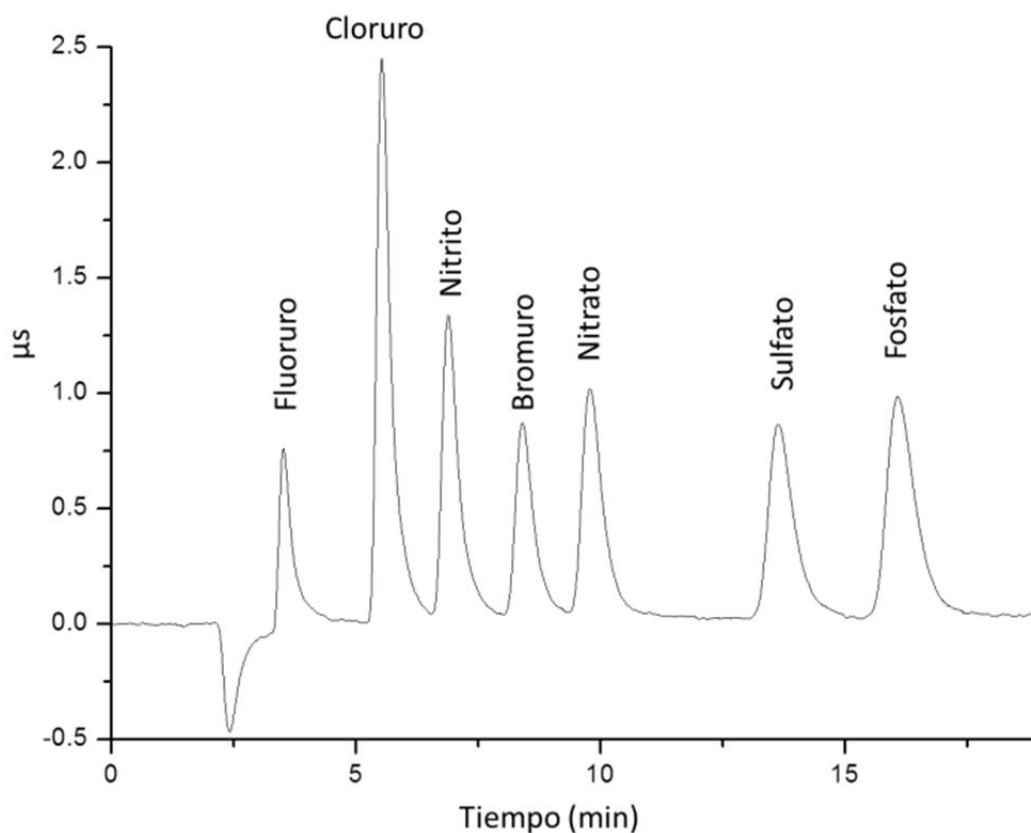


Figura 23. Cromatograma de los aniones inorgánicos (concentración de las especies a 6 mg/L).

Para identificar las especies aniónicas que se pudieran haber formado se analizaron diferentes alícuotas durante el proceso de degradación, dichas alícuotas se tomaron cada 10 min durante la primera hora y posteriormente cada 20 min hasta 3 h de reacción.

Se analizaron alícuotas tratadas con los procesos F.E.F. y F.E.F.S., en estas se observó la presencia de los aniones acetato y nitrato, por lo cual se realizó una curva de calibración para ambas especies, el rango de dicha curva varió desde 0.5

a 10 mg/L, en la Figura 24 se observa la curva de calibración para las especies aniónicas analizadas.

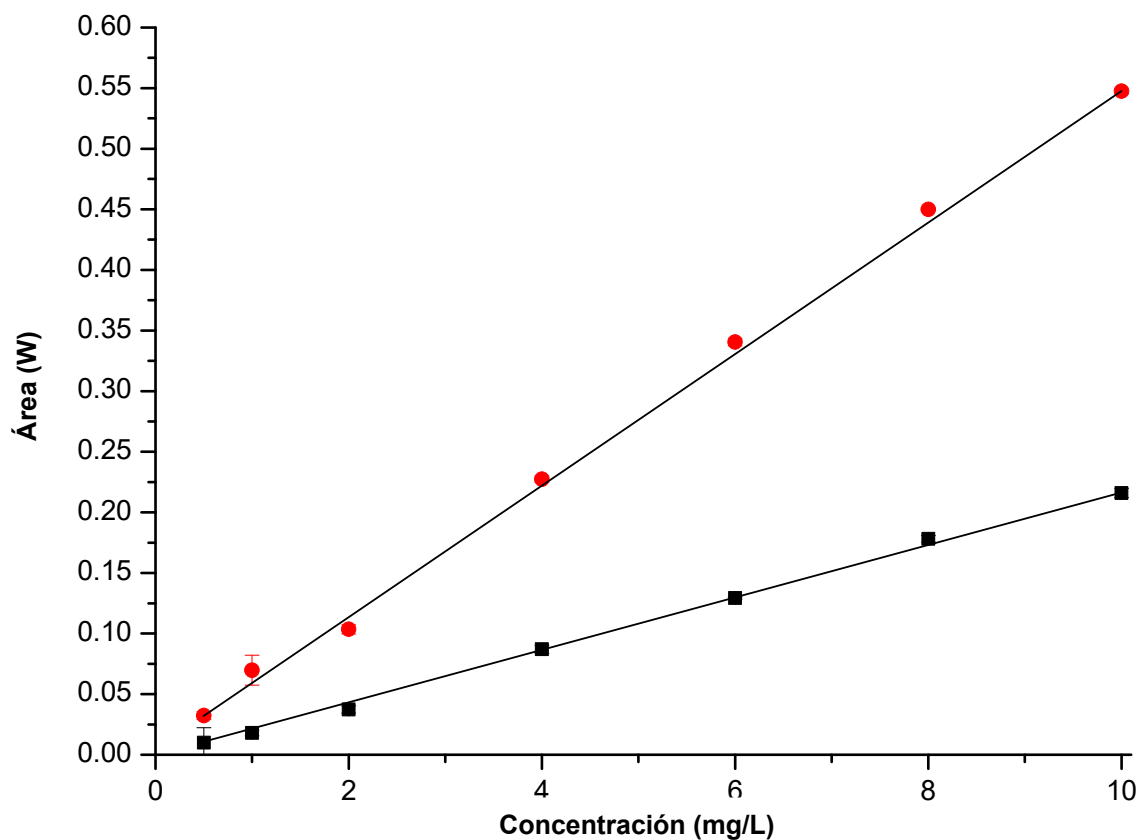


Figura 24. Curva de calibración para los aniones acetato (■) y nitrato (●).

Una vez obtenida la curva de calibración, se cuantificaron las concentraciones de los aniones acetato y nitrato durante las reacciones F.E.F. y F.E.F.S. para la degradación de Asulam en disolución (Figura 25).

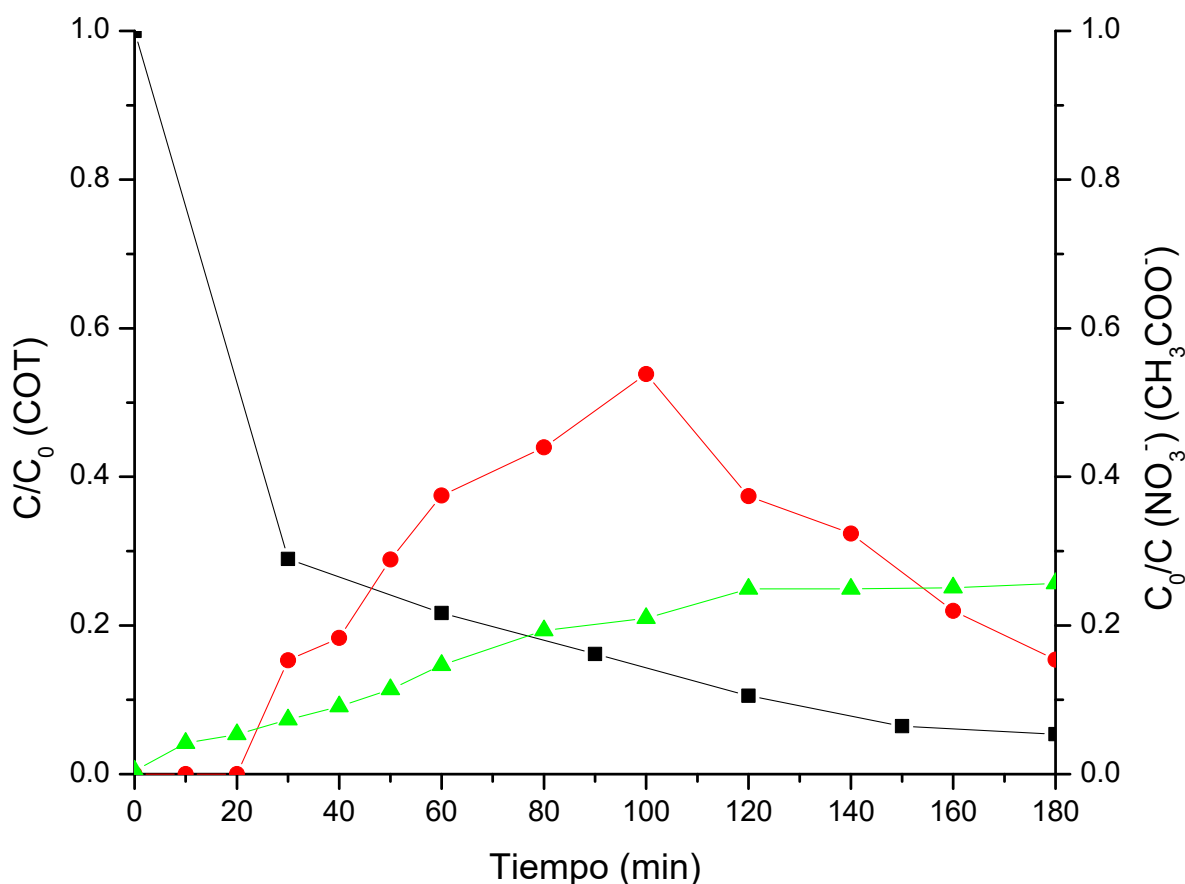


Figura 25. Evolución de subproductos durante el proceso F.E.F.
COT (■), Acetato. (●), Nitrato (▲).

Durante el desarrollo de la reacción, la concentración del anión nitrato aumenta, mientras que la concentración del anión acetato aumenta de igual manera, pero llega un punto en que disminuye, esto se debe a que el proceso aplicado degrada el Asulam hasta llegar a este subproducto, sin embargo el proceso aplicado tiende a degradar el anión acetato hasta alcanzar una concentración final de 0.37 mg/L. El balance de carbono de este compuesto corresponde a 0.15 mg/L (3.6% del COT remanente) de los 0.23 mg/L de COT remanente (5.4% del COT total

remanente para el proceso F.E.F.), esto nos indica que los 0.08 mg/L de COT restantes, corresponden a alguna otra especie no identificada por C. I. I.

Para el caso del proceso F.E.F.S. se observa una tendencia similar para ambos aniones, con la diferencia de que la concentración de estos es menor, esto se explica debido a que la radiación solar (25 w/m^2) fue más intensa que la radiación proveniente de la lámpara (13 w/m^2), lo cual favorece los procesos fotoquímicos y obteniendo un mayor grado de degradación y mineralización.

En este caso la cantidad final de anión acetato cuantificado para el proceso F.E.F.S fue de 0.16 mg/L (1.6 % del COT total), mientras que la medición de COT a 180 min de reacción fue de 0.22 mg/L (1.9% del COT total), de igual manera se observa una cantidad remanente de COT de 0.06 mg/L (0.3% del COT total), dicha cantidad de COT no corresponde a especies identificadas por C.I.I.

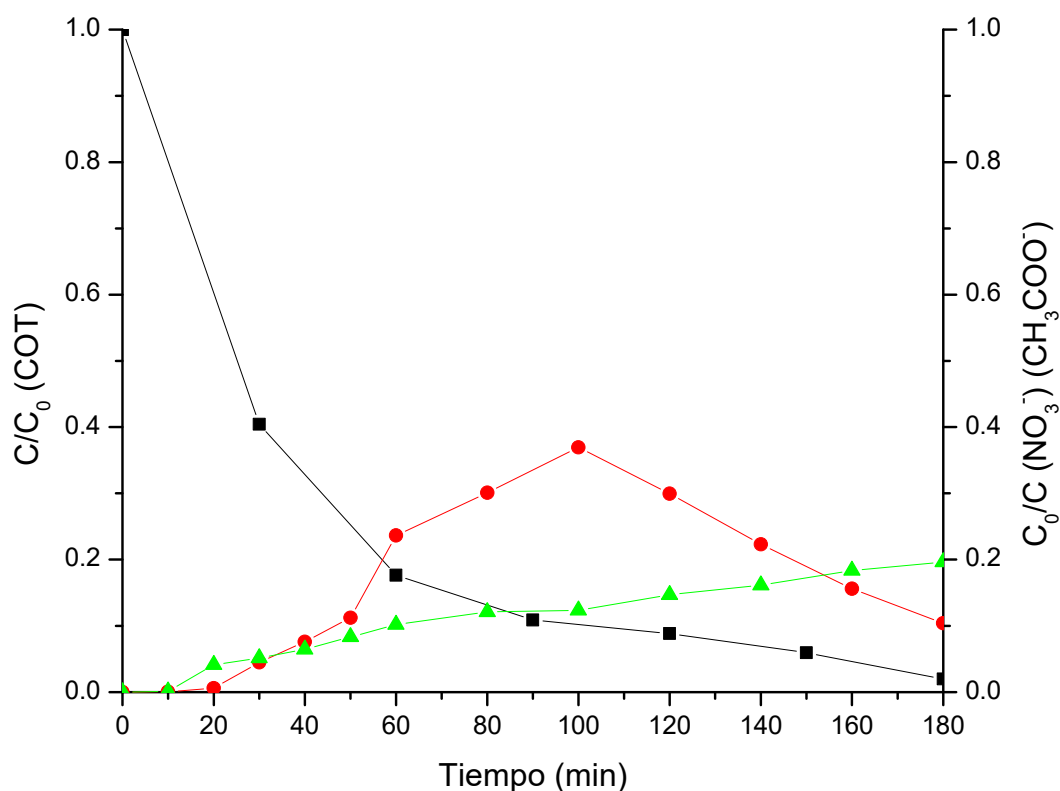


Figura 26. Evolución de subproductos durante el proceso F.E.F.S.
COT (■), Acetato. (●), Nitrato (▲).

En el proceso F.E.F. se cuantifican hasta 0.70 mg/L, mientras que en el proceso F.E.F.S. se cuantifican hasta 0.68 mg/L. El contenido teórico del anión NO_3^- en la disolución de Asulam es de 2.65 mg/L para la disolución de 10 mg/L.

Las concentraciones encontradas en la disolución tras 180 min de reacción equivalen a cerca del 25% de nitrógeno contenido en los 10 mg de Asulam que fueron sometidos al proceso, esto pone en evidencia la pérdida de nitrógeno como nitrato y no como amonio. La diferencia entre las especies de nitrógeno cuantificadas y el nitrógeno total se debe a la formación de especies volátiles de nitrógeno (por ejemplo N_2) [44].

3.5 Ruta de degradación propuesta para Asulam.

Utilizando la técnica LC-MS se analizaron muestras tratadas bajo el proceso F.E.F.S., durante los primeros 30 min de reacción se tomaron alícuotas cada 5 min con la finalidad de identificar los subproductos generados en etapas tempranas de la degradación, posterior a eso se tomaron y analizaron muestras cada 30 min hasta 180 min de reacción.

A continuación en las Figuras 27, 28, y 29, se presentan los espectros de masas de Asulam correspondientes a muestras tratadas 0, 30 y 180 min de reacción.

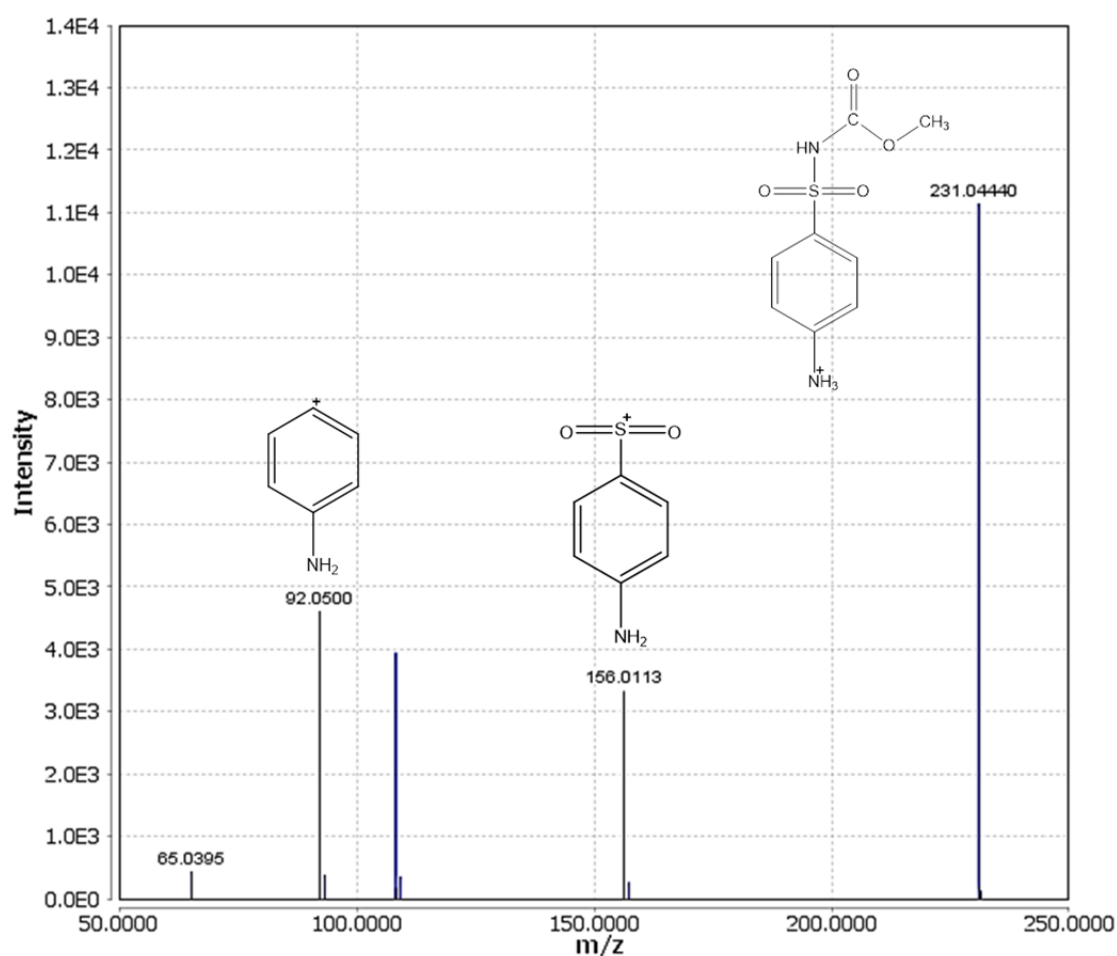


Figura 27. Espectro de masas de Asulam (F.E.F.S. a 0 min de reacción).

Antes de iniciar la reacción, en el espectro de masas se observó la señal de Asulam ($M+1$, m/z 231.04), junto a las señales de los fragmentos más representativos de este (m/z 156.01 y m/z 92.05).

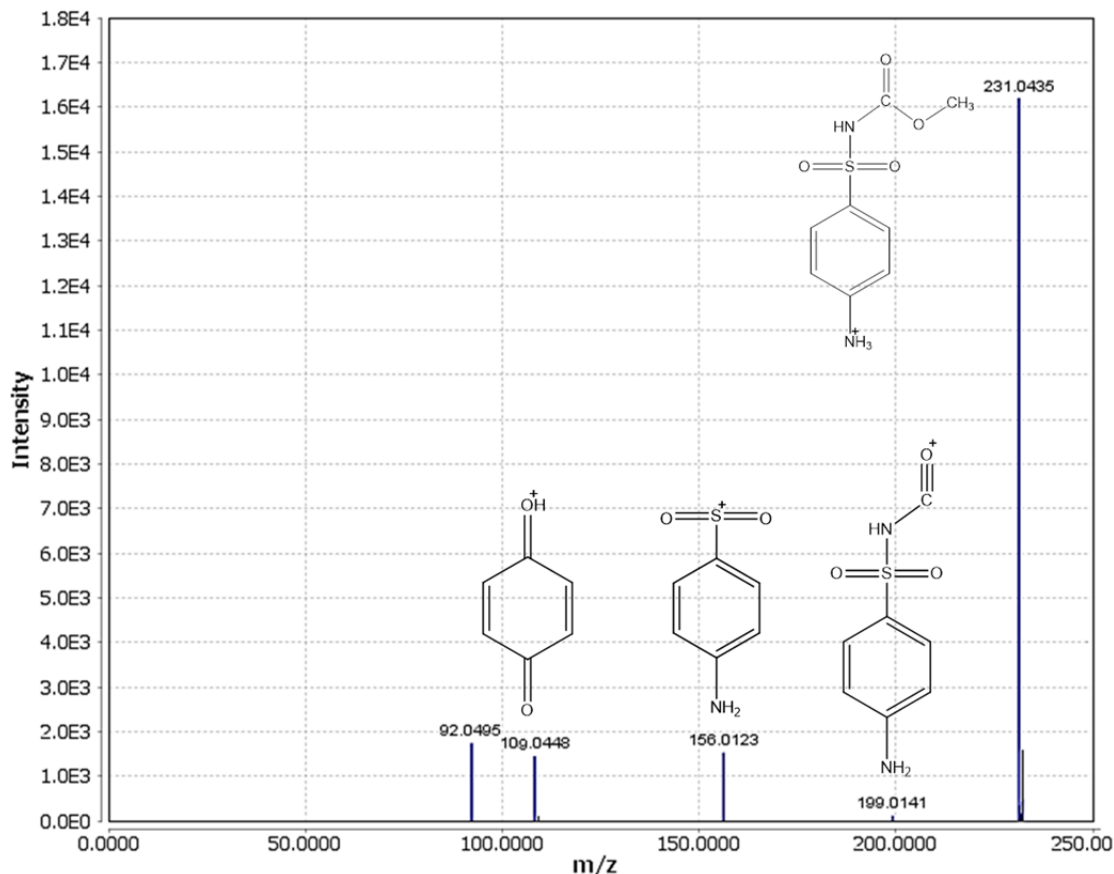


Figura 28. Espectro de masas de Asulam (F.E.F.S. a 30 min de reacción).

En las muestras analizadas en intervalos de 5 min, se observa la generación de intermediarios derivados de la degradación de Asulam. A continuación en la Figura 28 se presenta el espectro de masas de Asulam a 30 min, en dicho espectro se observa la presencia de una especie de m/z 199.01, correspondiente al N-((4

aminofenil) sulfonil) formamida, así como la especie de m/z 109.04 correspondiente a p-benzoquinona, hasta este momento en los espectros analizados, se dan indicios de que la pérdida de los heteroátomos ocurre antes de la apertura del anillo, esto explica la ausencia del ácido oxámico en el análisis realizado por cromatografía de intercambio aniónico.

En la Figura 29 se presenta el espectro de masas de la degradación de Asulam a 180 min de reacción (tiempo final), en este se observa la presencia de las especies de m/z 61 y 91, correspondientes a los ácido acético y oxálico, subproductos finales de reacción.

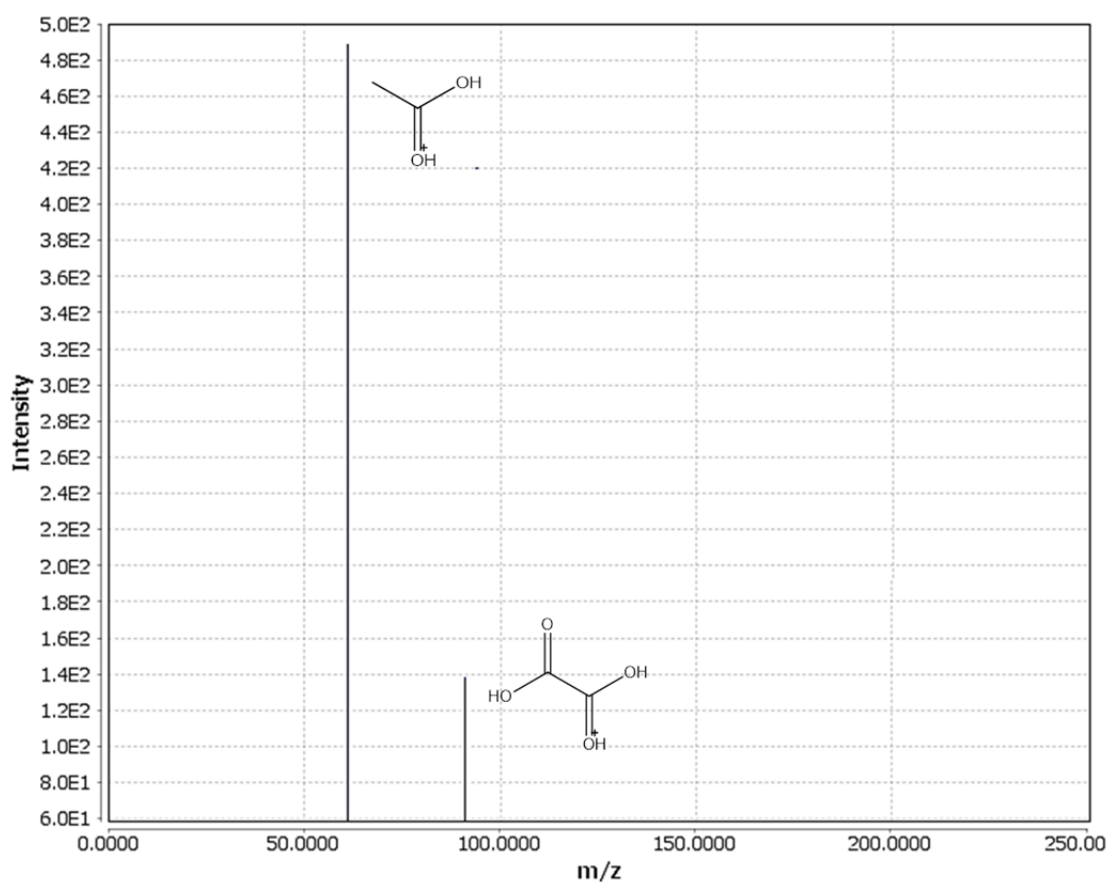


Figura 29. Espectro de masas de Asulam (F.E.F.S. a 180 min de reacción).

En la sección 3.4 se realizó la comparación del COT con la cantidad de anión acetato remanente, dicha comparación indica que el anión acetato aporta 0.1505 mg de los 0.23 mg cuantificados a 180 min de reacción, el resto de la carga de COT (0.057 mg) podría ser atribuido a la presencia de ácido oxálico, esta especie es identificada como intermediario de degradación en moléculas derivadas del benceno [45].

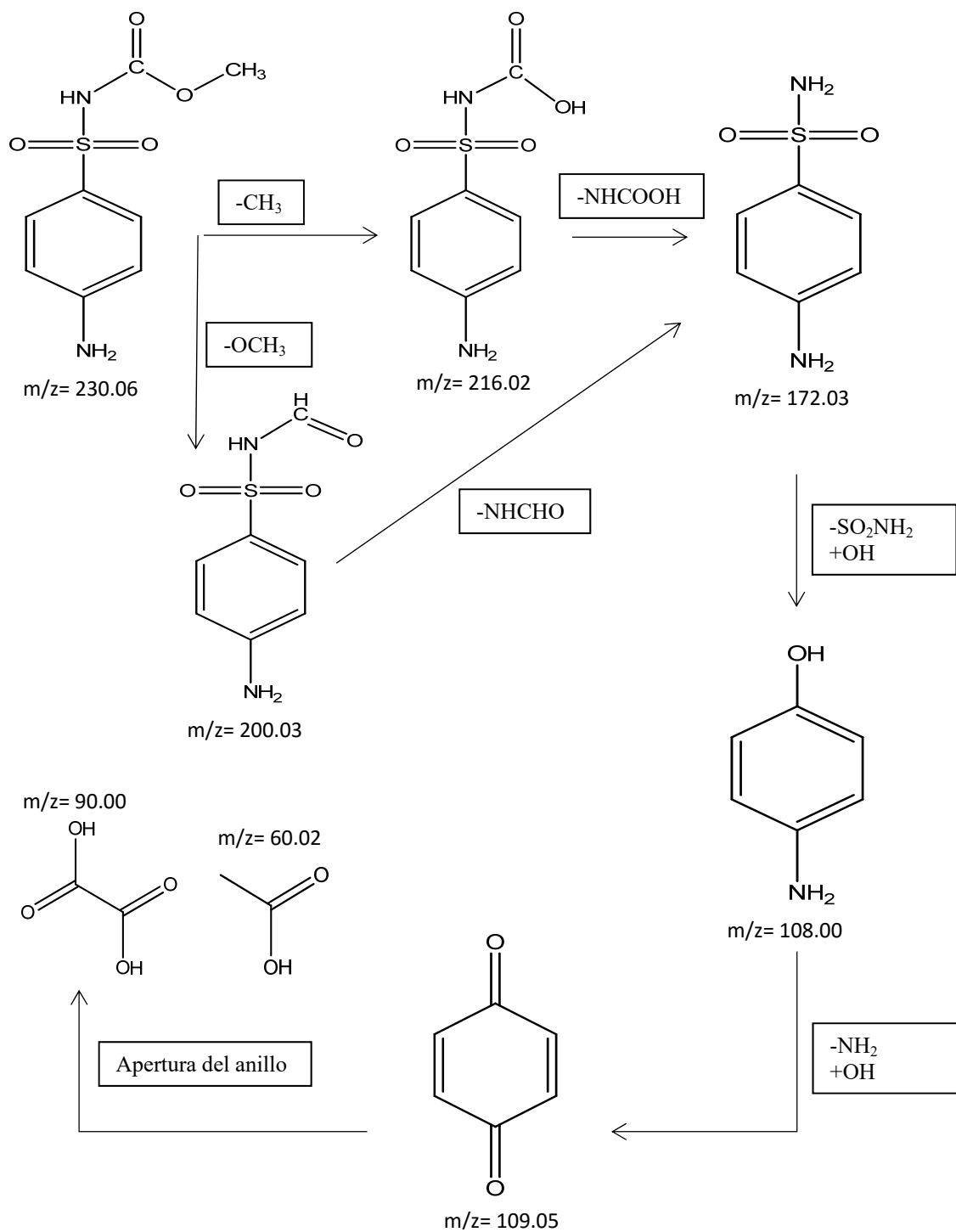


Figura 30. Ruta de degradación propuesta para Asulam mediante el proceso F.E.F.S.

En la Figura 30 se propone una ruta de degradación para Asulam mediante el proceso F.E.F.S. En esta se puede observar como la ruptura de enlaces comienza por el extremo más alejado del anillo (éster de ácido carbámico), esto es debido a la aromaticidad (sexteto aromático), la cual le confiere estabilidad y en consecuencia es complicado que esta parte de la molécula se degrade rápidamente [46].

El Asulam (m/z 230.06) pierde el grupo metilo en los cinco primeros minutos de la reacción dando lugar al ácido aminofenilsulfonil carbámico (m/z 216.02), posteriormente, entre 10 y 15 min de reacción, esta especie se deshidroxila para formar N-((4 aminofenil) sulfonil) formamida (m/z 200.03), a partir de 15 min de reacción, esta especie pierde el grupo formilo para dar lugar a la aminobencen sulfonamida (m/z 172.03), a partir de los 20 min de reacción se pierde el grupo amino correspondiente al carbamato del Asulam, a partir de este momento en el análisis por intercambio iónico, empieza a detectarse el anión nitrato. La especie de m/z 109.05 (p-aminofenol) comienza a aparecer a los 60 min de reacción, junto con la p-benzoquinona (m/z 108.00), tras 90 min de reacción las especies predominantes son los ácidos oxálico (m/z = 90) y acético (m/z = 60), a partir de este punto la señal de los intermediarios cuya m/z es superior a 100 va disminuyendo hasta que estos se degradan, finalmente al tiempo final de reacción sólo son identificadas las masas correspondientes a los ácidos oxálico y acético.

Los resultados obtenidos por Baran *et al.* [47] para la degradación de Asulam por fotocátalisis heterogénea utilizando TiO_2 , indican la presencia en común de ácido oxálico, sulfanilamida y ácido acético. Mientras que el trabajo de Abe *et al.* [48]

para la degradación de esta especie por ozonización, se encuentran especies en común como p-aminofenol, ácido oxálico y ácido acético.

4. Conclusiones

- El sistema de análisis MSC permitió cuantificar en tiempo real la concentración de Asulam en los diversos procesos aplicados.
- Las condiciones óptimas obtenidas a partir del diseño central compuesto para el proceso electro – Fenton fueron: $i = 0.30 \text{ A}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.03 \text{ mmol/L}$ y $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.11 \text{ mol/L}$. Teóricamente bajo estas condiciones se obtendría un 100% de degradación tras 180 min. de reacción.
- El grado de mineralización obtenido se incrementa en función de los procesos acoplados (Fotólisis < O.A. < Fenton < O.A./Fotólisis < F.F. < E.F. < F.E.F. < F.E.F.S.).
- El proceso F.E.F.S. obtuvo la mayor remoción de COT de todos los procesos evaluados (removiendo 98% del COT). Lo cual se puede considerar según algunos autores como una mineralización completa.
- Los subproductos identificados son los aniones acetato y nitrato en concentración respectiva de 0.16 y 0.68 mg/L para el proceso F.E.F.
- Utilizando la técnica LC-MS se propuso una ruta de degradación por el proceso F.E.F.S. para el herbicida Asulam. Como intermediarios de reacción se identificaron: ácido aminofenilsulfonil carbámico, N-((4 aminofenil) sulfonil) formamida, aminobencen sulfonamida, p-aminofenol, p-benzoquinona, ácido oxálico y ácido acético.
- Los productos finales de reacción identificados fueron los ácidos oxálico y acético. El 2% remanente de la carga de COT se atribuye a estas 2 especies.

- Considerando las propiedades de los subproductos finales de reacción, la disolución resultante no es tóxica.

5. Referencias

- [1]. Sorgo Producción Mundial 2015/2016
[<https://www.produccionmundialsorgo.com/>] Consultado el 15/02/2016 a las 11:00 a.m.
- [2]. El Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera
[<http://www.siap.gob.mx/cierre-de-la-produccion-agricola-por-cultivo/>]
Consultado el 15/02/2016 a las 15:40 p.m.
- [3]. Luna-Martín del Campo, J.J.; Gómez-Arroyo, S.; Calderón-Segura, M.A.; Villalobos-Pietrini, R. (2000). Influencia del metabolismo vegetal en la inducción de ICH en linfocitos humanos por los herbicidas EPTAM y Asulam. Revista Salud Pública y Nutrición 2:1.
- [4]. Labrada, R.C.; Caseley, J.; Parker, C. Manejo de malezas para países en desarrollo. Roma, Italia, 1996, Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. ISBN 1014 – 1227.
- [5]. Water Treatment Handbook, Degrémont, S. A., 6a Edición. Editorial Lavoisier Publishing, Paris (1991). ISBN 2950398413.
- [6]. Velasco-Trejo, J.A.; Volke-Sepúlveda, T. Tecnologías de remediación para suelos contaminados. México, 2002. Instituto Nacional de Ecología. ISBN 968-817-557-9.
- [7]. Litter, M.I. Memorias del curso “Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías”. 14 – 15 de Octubre de 2005. Puerto Iguazú, Argentina.

- [8]. Blesa, M.A. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, Buenos Aires, Argentina 2001. Comisión Nacional de Energía Atómica. ISBN 987-43-3809-1.
- [9]. Comninellis, CH.; Battisti, A. (1996) Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 93: 673-679.
- [10]. Brillas, E.; Garcia-Segura, S.; El-Ghenymy, A.; Centellas F.; Rodríguez R.; Arias, C.; Garrido, J.; Cabot, P. (2012). Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 681: 144.
- [11]. Fenton, H.J.H. (1894) Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society*. 65 (65): 899-911.
- [12]. Rush, J.D.; Bielski, H.J. (1985). Pulse Radiolytic Studies of the Reactions of HO_2/O_2^- with Fe(II)/Fe(III) Ions. The Reactivity of HO_2/O_2^- with Ferric Ions and Its Implication on the Occurrence of the Haber-Weiss Reaction. *Journal of Physical Chemistry*. 89, 5062-5066.
- [13]. Garrido, J.A.; Brillas, E.; Cabot, P.L.; Centellas, F.; Arias, C.; Rodríguez, R.M. (2007) Mineralization of drugs in aqueous medium by advanced oxidation processes. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25: 19-41.
- [14]. Sudoh, M.; Kodera, T.; Sakai, K.; Zhang, J.Q.; and Koide, K. (1986). Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent. *Journal of Chemical Engineering Japan*. **19**, 513– 518.

- [15]. Ponce de Leon, C.; Pletcher, D. (1995). Removal of formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell. *Electrochimica Acta*, **25**, 307–314.
- [16]. Oturan, M.A. (2000) An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: application to herbicide 2,4-D. *Journal of Applied Electrochemistry* **30**, 474– 482.
- [17]. Brillas, E.; Bastida, R.M.; Llosa, E.; Casada, J. (1995) Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon –PTFE, oxygen fed cathode. *Journal Electrochemical Society*. **142**, 1733– 1741.
- [18]. Alkire, R.C.; Bartlett, P.N.; Lipkowski, J. *Advances in electrochemical science and engineering*. Weinheim, Alemania 2015. Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. ISBN 978-3-527-33732-3.
- [19]. Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan M. A. (2009). *Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry*. *Chem. Rev.*, 109, 6570–6631.
- [20]. Řužička, J.; Hansen, E. H. (1975). Flow injection analyses: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Analytica Chimica Acta*. 78, 1: 145-157.
- [21]. Řužička, J.; Marshal, G. D. (1990). Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays. *Analytica Chimica Acta* 237: 329-343.

- [22]. Cerdà,V.; Estela, J.M.; Forteza, R.; Cladera, A.; Becerra, E.; Altimira, P.; Sitjar, P. (1999). Flow techniques in water analysis. *Talanta*. 50, 4: 695–705.
- [23]. Miller, J. *Chromatography* (Second ed.). Hoboken, New Jersey (2005). John Wiley & Sons. ISBN 0471472077
- [24]. Tanaka, K.; Abe, K.; Ying-Sheng, C.; Hisanaga, T. (1992). Photocatalytic Wastewater Treatment Combined with Ozone. *Environmental Science Technology* 26(12): 2536.
- [25]. Catastini, C.; Sarakha, M.; Gilles, M.; Michèle, B. (2002) Iron (III) aquacomplexes as effective photocatalysts for the degradation of pesticides in homogeneous aqueous solutions. *Science of The Total Environment* 298, 219-228.
- [26]. Brillas, E.; El-Ghenymy, A.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Centellas, F.; Garrido, J. A.; Rodriguez, R. M. (2012). Electrochemical incineration of sulfanilic acid at a boron-doped diamond anode. *Chemosphere* 87, 1126-1133.
- [27]. El-Ghenymy, A.; Garrido, J. A.; Centellas, F.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Rodriguez, R. M.; Brillas, E. (2012). "Electro-fenton and photoelectro-fenton degradation of sulfanilic acid using a boron-doped diamond anode and an air diffusion cathode." *J Phys Chem A* 116(13): 3404-3412.
- [28]. Carra, I.; Casas, J.L.; Santos-Juanes, L.; Malato, S.; Sánchez J.A. (2013). Iron dosage as a strategy to operate the photo-Fenton process at initial neutral pH. *Chemical Engineering Journal* (224), 67-74.
- [29]. Chavez-Moreno, C.; Ferrer, L.; Hinojosa-Reyes, L.; Hernandez-Ramirez, A.; Cerda, V.; Guzman-Mar, J. (2013) On-line monitoring of the photocatalytic

- degradation of 2,4-D and dicamba using a solid-phase extraction-multisyringe flow injection system. *Journal of Environmental Management*. 129, 377-383.
- [30]. Chávez-Moreno, C.A.; Guzmán-Mar, J.L.; Hinojosa-Reyes, L.; Hernández-Ramírez, A.; Ferrer, L.; Cerdà, V., (2012). Applicability of multisyringe chromatography coupled to on-line solid-phase extraction to the simultaneous determination of dicamba, 2,4-D, and atrazine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 403, 2705-2714.
- [31]. Robles-Molina, J.; Lara-Ortega, F.J.; Gilbert-López, G.; García-Reyes, J.F.; Molina-Díaz, A. (2014). Multi-residue method for the determination of over 400 priority and emerging pollutants in water and wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1350 (2014) 30–43
- [32]. Lawson, J. *Design and Analysis of Experiments with R*. Volume 115. Chapman & Hall/CRC Texts in Statistical Science 2014. ISBN 1498728480, 9781498728485.
- [33]. Snell F.D., Snell C.T. *Colorimetric Methods of Analysis*, Vol. II, 3rd edn., D. Van Nostrand Company, New York 1949.
- [34]. Cerdà V. *Introducción a los métodos de análisis en flujo*. Madrid: SCIWARE; 2006.
- [35]. Brillas, E. (2014). A review of the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectron – Fenton and solar photoelectron – Fenton. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 25, 393 – 417.
- [36]. Hwang, H.; Dasgupta, P.K. (1985). Thermodynamics of the hydrogen peroxide – water system. *Environmental Science Technology* 19, 255 – 258.

- [37]. Macorra–García, C.; Brizard, A.; Rincón–Arévalo, P.; Nieves–Sánchez, R. (2004). Estudio cinético de la descomposición de peróxido de hidrógeno en condiciones de extrema alcalinidad. *Tecnología y Desarrollo*. ISSN 1696 – 8085.
- [38]. Feng, L.; Van-Hullebusch, E.D.; Rodrigo, M.A.; Esposito, G.; Oturan, M.A. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal* (228), 944–964
- [39]. Serrano, K.; Michaud, P.A.; Comninellis, C.; Savall, A. (2002). Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes. *Electrochimica Acta*, (48), 431 – 436.
- [40]. Wu, L.K.; Chen, K.Y.; Cheng, S.Y.; Lee, B.S.; Shu, C.M. (2008). Thermal decomposition of hydrogen peroxide in the presence of sulfuric acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (93), 115 – 120.
- [41]. Gil-ad, N.L.; Mayer, A.M. (1999). Evidence for rapid breakdown of hydrogen peroxide by *Botrytis cinerea*. *FEMS Microbiology Letters*. (176). 455:461.
- [42]. Olvera-Vargas, H.; Oturan, N.; Oturan, M.A.; Brillas, E. (2015). Electro-Fenton and solar photo electro - Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale. *Separation and Purification Technology* 146, 127 – 135.
- [43]. Labiadh, L.; Oturan, M.A.; Panizza, M.; Hamadi, N.B.; Ammar, S. (2015). Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-Fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 297, 34–41.

- [44]. García-Ripoll, A.; Amat, A.M.; Arques, A.; Vicente, R.; López, M.F.; Oller, I.; Maldonado, M.I.; Gernjak, M. (2007). Increased biodegradability of Ultracide in aqueous solutions with solar TiO₂ photocatalysis. *Chemosphere* (68). 293–300.
- [45]. Özcana, A; Şahin, Y.; Koparal, A.S.; Oturan, M.A. (2008). Protham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: Influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency. *Water Research* 42, 2889– 2898.
- [46]. Wilson-Armit, J.; Robinson, R. (1925). CCXI.—Polynuclear heterocyclic aromatic types. Part II. Some anhydronium bases. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. (127) 1604–1618.
- [47]. Baran, W.; Adamek, E.; Sobczak, A.; Makowski, A. (2009). Photocatalytic degradation of sulfa drugs with TiO₂, Fe salts and TiO₂/FeCl₃ in aquatic environment - kinetics and degradation pathway. *Applied Catalysis B*, (90), 516 – 525.
- [48]. Abe, K.; Tanaka, K.; (1995). Degradation of phenol, Asulam and lignin in aqueous solution by ozonation. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 54:1-4, 187-193.